

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
Tehnoloogainstituut

Livia Matt

ISOSORBIIDI DERIVAATIDE POLÜMERISEERIMINE

Magistritöö (30 EAP)

Juhendajad:

Lauri Vares, PhD

Patric Jannasch, professor

Tartu 2017

Isosorbiidi derivaatide polümeriseerimine

Magistritöö

Livia Matt

Lühikokkuvõte. Käesoleva magistritöö raames sünteesiti isosorbiidi epoksü- ja metakrülaad derivaatidest uudsed homopolümeerid ja vastavatest epoksiididest ka plokk-kopolümeerid polüetüleenoksiidiga. Saadud polümeerid karakteriseeriti TGA, DSC, SEC ja NMR-ga.

Uurimistöö keskendus veel isosorbiidi ja isomanniidi alkeenderivaatide hüdroformüleerimisele, mille käigus sünteesiti kõrge regio- ja diastereoselektiivsusega uus süsinik-süsinik side isoheksiidi struktuuri C5 ja C6 positsioonidesse. Hüdroformüleerimist selliste alkeenderivaatidega pole varasemalt kirjanduses kajastatud, samuti on C-C side isoheksiidi C6 positsioonis uudne. Järgnevalt näidati vastava meetodi võimalikkust suuremal skaalal ja demonstreeriti sünteesitud aldehüüdide redutseerimist alkoholideks, et saada sekundaarsete hüdroksüülrühmadega isoheksiidist palju reaktiivsem primaarne alkohol. Lisandunud C-C sidet sisaldavate isoheksiidsete ühendite rakendusperspektiiviks võiks tulevikus olla uudsete biopolümeeride süntees.

Märksõnad: isosorbiid, isomanniid, biopolümeerid, hüdroformüleerimine, asümmeetriline süntees.

Polymerization of Isosorbide Derivatives

Master's Thesis

Livia Matt

Abstract. In this work new homopolymers from isosorbide epoxy- and methacrylate derivatives and also block co-polymers of epoxides with poly(ethylene oxide) were synthesized. The polymers were characterized with TGA, DSC, SEC and NMR.

This research also concentrated on the hydroformylation of isosorbide and isomannide derived alkenes. New carbon-carbon bond with high diastereo- and regioselectivity was formed at the C5 and C6 positions of the isohexide structure. Hydroformylation with these olefinic derivatives of isohexides and also the new C-C bond at the position C6 have not been reported before. Next it was demonstrated that the hydroformylation can be very successfully carried out on a larger scale and due to the little reactivity of the secondary hydroxy groups in isohexides, the synthesized aldehydes were reduced to more reactive primary alcohols. In the future the isohexide based compounds with new C-C bond could be interesting monomers for novel biopolymers.

Keywords: isosorbide, isomannide, biopolymers, hydroformylation, asymmetric synthesis.

CERCS: P390 Orgaaniline keemia / *Organic chemistry*; T390 Polümeeride tehnoloogia, biopolümeerid / *Polymer technology, biopolymers*.

SISUKORD

LÜHENDID	V
1. SISSEJUHATUS.....	1
2. KIRJANDUSÜLEVAADE.....	3
2.1. Isoheksiidid.....	3
2.1.1. Isoheksiidide saamine	4
2.1.2. Isoheksiidide ja nende derivaatide rakendusi	5
2.2. Polümeriseerimine	6
2.2.1. Ringi-avav anioonne ja katioonne polümerisatsioon epoksiididega.....	7
2.2.2. Akrülaatide radikaalne polümerisatsioon	10
2.3. Hüdroformüleerimine	11
2.3.1. Hüdroformüleerimine sünteesgaasiga.....	11
2.3.2. Formaldehüüd kui sünteesgaasi alternatiiv hüdroformüleerimises.....	14
2.3.3. Katalüsaatorid ja ligandid hüdroformüleerimises	14
2.3.4. Dihüdrofuraanide hüdroformüleerimine	16
3. EKSPERIMENTAALNE OSA.....	17
3.1. Aparatuur ja töövahendid	17
3.2. Isosorbiidi derivaatide polümeriseerimine	18
3.2.1. Isosorbiidi epoksü- ja metakrülaatmonomeeride süntees	18
3.2.2. Isosorbiidi epoksüderivaatide 4 ja 5 anioonne ringi-avav polümerisatsioon, üldeskiiri.....	18
3.2.3. Isosorbiidi epoksüderivaatide 4 ja 5 anioonne plokk-kopolümerisatsioon polüetüleenoksiidiga, üldeskiiri	19
3.2.4. Isosorbiidi metakrülaatderivaatide 6 , 7 , 8 ja 9 vaba radikaalne polümerisatsioon, üldeskiiri.....	20
3.3. Isoheksiidi derivaatide hüdroformüleerimine.....	21
3.3.1. Isosorbiidi ja isomanniidi alkeenderivaatide süntees.....	21
3.3.2. Hüdroformüleerimine sünteesgaasiga, üldeskiiri.....	21
3.3.3. Aldehüüdide redutseerimine, üldeskiiri	22
3.3.4. Teistkordseks hüdroformüleerimiseks vajaliku alkeeni süntees	22
3.3.4.1. Teistkordne beeta-elimineerimine	22
3.3.4.2. Alkoholi kaitsmine	23
3.3.5. Katalüsaatori $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ -HMS süntees	24
3.3.5.1. $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ süntees.....	24
3.3.5.2. $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ kapseldamine heksagonaalsesse mesopoorseesse ränisse, $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ -HMS süntees.....	24
3.3.6. Isosorbiidist dialkeeni süntees	24

4. TULEMUSED JA ARUTELU	26
4.1. Polümeerid isosorbiidi epoksüderivaatidest	26
4.2. Polümeerid isosorbiidi metakrülaadderivaatidest	30
4.3. Isoheksiidi alkeenderivaatide hüdroformüleerimine	32
4.3.1. Isomanniidi alkeenderivaadi hüdroformüleerimine	32
4.3.2. Isosorbiidi alkeenderivaatide hüdroformüleerimine	34
4.3.3. Hüdroformüleerimiskatsed suuremal skaalal	36
4.3.4. Hüdroformüleerimine katalüsaatori $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ eri vormidega	37
4.3.5. Aldehüüdide redutseerimine alkoholideks	37
4.3.6. Topelt-hüdroformüleerimine	38
5. KOKKUVÕTE	40
6. SUMMARY	41
7. KASUTATUD KIRJANDUS	42
8. LISAD	46
8.1. Sünteesitud polümeeride lahustuvus	46
8.2. Hüdroformüleerimiskatsetes kasutatud katalüsaatorid ja ligandid	47
8.3. Hüdroformüleerimine katalüsaatori $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ eri vormidega	48
8.4. Isosorbiidi ja isomanniidi alkeenderivaatide süntees	49
8.5. Polümeeride TGA graafikud	50
8.6. Polümeeride DSC graafikud	52
8.7. Polümeeride NMR spektrid	56
8.8. Topelt-hüdroformüleerimise vaheproduktide ja lõppaldehüüdide NMR spektrid	64
8.9. Kasutatud kemikaalide valitud füüsikalised omadused	68
9. TÄNUSÕNAD	70

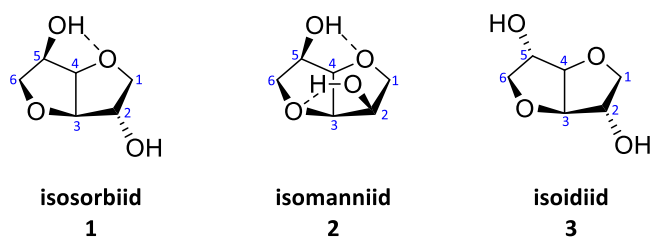
LÜHENDID

ABVN	2,2'-asobis(2,4-dimetüül)valeronitriil
Ac	atsetaatrühm
acac	atsetüülatsetonato rühm
ACHN	1,1'-asobis(tsükloheksaankarbonitriil)
ACVA	4,4'-asobis(4-tsüanopentaanhape)
AIBN	2,2'-asobis(2-metüülpropionitriil)
BIPHEPHOS	6,6'-[(3,3'-di- <i>tert</i> -butüül-5,5'-dimetoksü-1,1'-bifenüül-2,2'-diüül)bis(oksü)]bis(dibenso [<i>d,f</i>][1,3,2]dioksafosfeiin)
Cbz	karboksübensüülrühm
cod	1,5-tsüklooktadieen
DMF	<i>N,N</i> -dimetüülformamiid
DMSO	dimetüülsulfoksiid
d.s.	diastereomeerne suhe
DSC	diferentsiaalne skaneeriv kalorimeetria
ekv	ekvivalent
Et	etüülrühm
FTIR (ATR)	nõrgendatud täieliku sisepeegelduse meetodil põhinev infrapunaspektroskoopia Fourier' teisendusega
HMS	heksagonaalne mesopoorne ränni
HRMS (ESI)	kõrglahutus-massispektromeetria, mille puhul ioone tekitatakse elektropihustus-ionisatsioon kaudu
<i>i</i> -Bu	isobutüül rühm
kt	keemistemperatuur
L	orgaaniline ligand
M	metall
m	mass
<i>m</i> -CPBA	<i>meta</i> -kloroperoksübensoehape
Me	metüülrühm
m.m.	mitte määratud
M _n	arvkeskmistatud molekulmass
mol%	mooliprotsent
M _w	masskeskmistatud molekulmass
NMR	tuumamagnetresonantsspektroskoopia
Oct	oktüülrühm
PDI	polüdisperssusindeks (arvutatakse kui $PDI = M_w/M_n$)
p.eeter	petrooleeter
PEO	polüetüleenoksiid
PEO ₃₀₀₀	polüetüleenoksiid keskmise molekulmassiga M _n = 3 000 g/mol (tegelik M _n = 2 700...3 300 g/mol)
PEO ₆₀₀₀	polüetüleenoksiid keskmise molekulmassiga M _n = 6 000 g/mol (tegelik M _n = 5 700...7 000 g/mol)
Ph	fenüülrühm
P(ODBP) ₃	tris(2,4-di- <i>tert</i> -butüülfenüül) fosfiit
(<i>R,R</i>)-BINAPHOS	(<i>R</i>)-2-(difenüülfosfiino)-1,1'-binaftaleen-2'-üül (<i>R</i>)-1,1'-binaftaleen-2,2'-diüül fosfiit

(<i>R,R</i>)-Chiraphite	(+)-6,6'-{[(1 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)-1,3-dimetüül-1,3-propaandiüül]bis(oksü)}bis[4,8-bis(<i>tert</i> -butüül)-2,10-dimetoksü-bibenso[d,f][1,3,2]dioksafosfepin]
(<i>R,R</i>)-Ph-BPE	(-)-1,2-bis(2 <i>R</i> ,5 <i>R</i> -2,5-difenüülfosfolano)etaan
(<i>R,S</i>)-BINAPHOS	(<i>R</i>)-2-(difenüülfosfiino)-1,1'-binaftaleen-2'-üül (<i>S</i>)-1,1'-binaftaleen-2,2'-diüül fosfiit
SEC	suuruseralduskromatograafia
(<i>S,S</i>)-Ph-BPE	(+)-1,2-bis(2 <i>S</i> ,5 <i>S</i> -2,5-difenüülfosfolano)etaan
(<i>S,S'</i> , <i>R,R'</i>)-Tangphos	(1 <i>S</i> ,1 <i>S'</i> ,2 <i>R</i> ,2 <i>R'</i>)-1,1'-di- <i>tert</i> -butüül-(2,2')-difosfolaan
(<i>S,S,S</i>)-DiazaPhos-PPE	2,2'-[(1 <i>S</i> ,3 <i>S</i>)-2,3,5,10-tetrahüdro-5,10-diokso-2-fenüül-1 <i>H</i> -[1,2,4]diasafosfolo[1,2- <i>b</i>]ftalatseniin-1,3-diüül]bis[<i>N</i> -(1 <i>S</i>)-1-fenüületüül]bensamiid
st	sulamistemperatuur
T	temperatuur
TBDMS	<i>tert</i> -butüüldimetüülsilüüleeter rühm
TBDPS	<i>tert</i> -butüüldifenüülsilüüleeter rühm
<i>t</i> -Bu	tertsiaalne butüülrühm
T _g	klaasistumistemperatuur
TGA	termogravimeetriline analüüs
THF	tetrahüdrofuraan
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -tetrametüületüleendiamiin
t.t.	toatemperatuur

1. SISSEJUHATUS

Kaasaegne naftast sõltuv keemiatööstus ei ole pikemas perspektiivis jätkusuutlik ning vajab alternatiivi, üheks selliseks võimaluseks on biomass, mis on taimset päritolu väärtuslik tooraine. Tselluloos kui puitunud biomassi üks koostiseid on oluliseks allikaks paljudele keemiliste ühenditele, sealhulgas isoheksiididele – isosorbiid **1**, isomanniid **2**, isoidiid **3** (joonis 1). Isoheksiidid on viimaste aastate jooksul teadlaste hulgas suurt huvi äratanud nii oma jäiga struktuuri kui ka erineva stereokeemia tõttu.



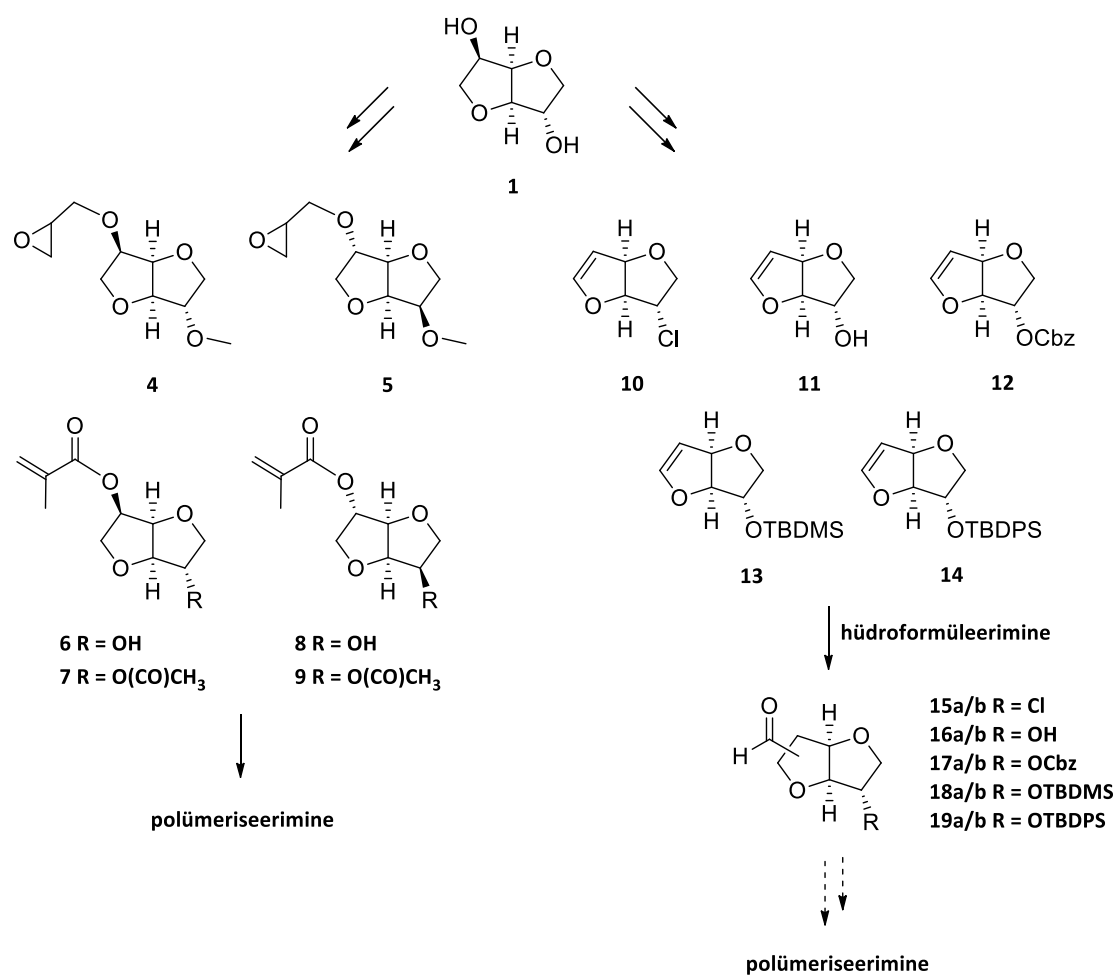
Joonis 1: Isoheksiidid. [1,2]

Käesoleval uurimistööl on kaks eesmärki (skeem 1):

- polümeriseerida isosorbiidil baseeruvaid epoksü- ja metakrülaatomomeere,
- modifitseerida isoheksiide selektiivselt uue süsinik-süsinik sideme kaudu hüdroformüleerimise meetodil, mis annab edaspidi võimaluse ka uut tüüpi polümeeride sünteesimiseks.

Isoheksiidi alkeenderivaatide hüdroformüleerimist ehk uue süsinik-süsinik sideme tekitamist aldehüüdrühma liitmisel kaksiksidemele uuris antud töö autor juba mõningal määral oma bakalaureusetöös. Kuid kuna varasemalt sünteesitud aldehüüdide regioselektiivsus ei olnud piisavalt kõrge, siis magistr töö raames võeti uurimistöö põhjalikumalt ette ning vastavat hüdroformüleerimismeetodit täiendati uute ligandide kasutusele võtmisega. Nüüd saadud tulemused näitasid palju kõrgemat regio- ja diastereoselektiivsust isoheksiidi C5 ja C6 positsioonide suhtes. Lisaks teostati hüdroformüleerimiskatseid suuremal skaalal, näidati saadud aldehüüdide redutseerimist alkoholideks ning viidi läbi pikk sünteesitee, et topelt-hüdroformüleerida isomanniidi derivaati.

Uurimistöö kaugema sihina nähakse uut süsinik-süsinik sidet sisaldavate kõrge regio- ja diastereoselektiivsusega isoheksiidi derivaatide polümeriseerimist. Näitamaks eri isosorbiidil baseeruvate polümeeride sünteesivõimalusi, polümeriseeriti antud töö raames isosorbiidi epoksü- ja metakrülaatomomeere.



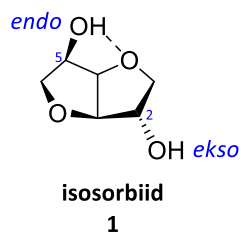
Skeem 1: Uurimistöö eesmärgid.

2. KIRJANDUSÜLEVAADE

2.1. ISOHEKSIIDID

Isosorbiid (1,4:3,6-dianhüdro-D-sorbitool), isomanniid (1,4:3,6-dianhüdro-D-mannitool) ja isoidiid (1,4:3,6-dianhüdro-L-iditool), ühisnimetusega isoheksiidid ehk dianhüdroheksitoolid on jäiga struktuuriga bitsüklilised sekundaarsed dialkoholid, mis koosnevad kahest 120° nurga all asetsevast tetrahüdrofuraaniringist (joonis 1) [1,3–8]. Seejuures seisneb nende isomeeride erinevus C2 ja C5 positsioonis olevate hüdroksüülrühmade konfiguratsioonis V-tähe kujulise põhiskeleti suhtes. Isosorbiidis paikneb C2 hüdroksüülrühm *ekso*-asendis ja C5 hüdroksüülrühm *endo*-asendis (joonis 2), isomanniidis asetsevad nii C2 kui ka C5 positsioonis olevad hüdroksüülrühmad *endo*-asendis ja isoidiidis vastavalt *ekso*-asendis [1,9].

Ekso-konfiguratsiooniga on grupp, mis on suunatud V-kujulise molekuli kiilu ehk õõnsuse sissepoole, ning *endo*-konfiguratsiooniga on grupp, mis on suunatud V-kujulise molekuli kiilust ehk õõnsusest väljapoole (joonis 2). [10]



Joonis 2: Isosorbiidi struktuur koos hüdroksüülrühmade *ekso* ja *endo* tähistustega.

Isomeeride erinev hüdroksüülrühmade paiknevus toob kaasa ka keemiliste ja füüsikaliste omaduste varieeruvuse (tabel 1). Lisaks esinevad *endo*-konfiguratsiooniga hüdroksüülrühmade puhul molekulisisesed vesiniksidemed, see tähendab isomanniidis on neid kaks, isosorbiidis üks ning isoidiidiil ei ole ühtegi molekulisisesest vesiniksidet (joonis 1) [2,9]. Molekulisisesete vesiniksidemete olemasolu tõestavad IR-spektris esinevad varieeruvused hüdroksüülrühmadele neelduvustes (tabel 1) [15]. *Endo*-konfiguratsiooniga hüdroksüülgrupp osutub nukleofiilsemaks kui vastav *ekso*-hüdroksüülgrupp, mille põhjuseks ongi molekulisisesene vesinikside [12]. Seda nähtust toetab kirjanduses toodud näide tosüleerimisest, mis toimub mõlema hüdroksüülgrupiga isomanniidis, ühe hüdroksüülgrupiga isosorbiidis, ent reaktsiooni ei toimu üldse isoidiidi puhul [1,13]. Kuna tegemist on S_N2 reaktsiooniga, siis toimubki see eelistatud *endo*-grupiga, kuna nukleofiil saab rünnata väljapoolt V-kujulist molekuli, seega uus asendusgrupp asetseb reaktsioonijärgselt *ekso*-

asendis. *Ekso*-hüdrosüülgrupi puhul peaks S_N2 reaktsiooni korral uus nukleofiil ründama V-kujulist molekuli sisemiselt poolelt, mis on aga steeriliselt takistatud [1,13]. Siiski võib mõne asendusreaktsiooni puhul näha reageerimist eelistatult just *ekso*-hüdrosüülgrupiga, mille põhjuseks arvatakse olevat paremini dissotsieeritud *ekso*-grupi vähesem steeriline takistus [2,9,12]. Nii näiteks tekib püridiinis toimivas isosorbiidi reaktsioonis etaanhappe anhüdriidiga rohkem 2-atsetaat produkti, aga püridiin-vesinikkloriid lahuses saab tulemusena enam hoopis 5-atsetaat derivaati [14].

Tabel 1: Isoheksiidide füüsikalised omadused.

Ühend	st (°C)	kt (°C)	Tihedus (g/cm ³)	Optiline pöörang	OH-rühma neelduvus IR-spektris (cm ⁻¹)
isosorbiid 1	61,9–64 [3]	160–165 (rõhk 10 torri) [15]	$d_{25} = 1,3777$ [16]	$[\alpha]_D +43,9$ (<i>c</i> 0,8; H ₂ O) [15]	Seotud OH: 3562 Vaba OH: 3625 [11]
isomanniid 2	87–88 [17]	100–102 (rõhk 1 torr) [18]	–	$[\alpha]_D +91,0$ (<i>c</i> 2,28; H ₂ O) [17]	Seotud OH: 3560 [11]
isoidiid 3	43–45,5 [10]	115–130 (rõhk 0,05 torri) [19]	–	$[\alpha]_D^{25} +18,7$ (<i>c</i> 2; H ₂ O) [10]	–

2.1.1. Isoheksiidide saamine

Isoheksiide on võimalik sünteesida lignotselluloosest biomassist, täpsemalt tselluloosist ja tärklisest, taastuvate loodusvarade kasutamises peitub ka nende eelis naftast saadavate kemikaalide ees [2,12,20]. Isosorbiidi saamiseks tuleb kõigepealt tselluloos (või tärklis) depolümeriseerida, saadud D-glükoos hüdrokeenitakse D-sorbitooliks, järgneb mitme-etapiline happekatalüütiline dehüdraatimine, mille esimeses etapis tekib 1,4-anhüdrosorbitool ja lõpp-produktina saabki kätte isosorbiidi [2,9,12,20,21].

Isomanniidi sünteesitakse analoogselt isosorbiidiga, ainult pärast tselluloosi hüdrolüüsi kasutatakse glükoosi asemel D-fruktoosi, mille hüdrokeenimisel saadakse D-mannitool, sellest omakorda dehüdraatimisel 1,4-anhüdromannitool ja teistkordsel vee eemaldamisel isomanniid [2,9,12,22].

Isoidiidi on võrreldes teiste isoheksiididega palju keerulisem sünteesida tulenevalt selle lähteaine L-idoosi vähesusest taimses biomassis [2,23]. Siiski on võimalik isoidiidi saada isosorbiidi ja isomanniidi isomeriseerimisel, kasutades selleks erinevaid katalüsaatoreid [23–27]. Lisaks on välja töötatud küllaltki pikk sünteesitee L-idooli saamiseks, kasutades

lähteainena D-glükoosi [28,29]. Sarnaselt teiste isoheksiididega sünteesitakse järgnevalt L-iditoolist kahekordse dehüdraatimisega isoidiid [8,28,29].

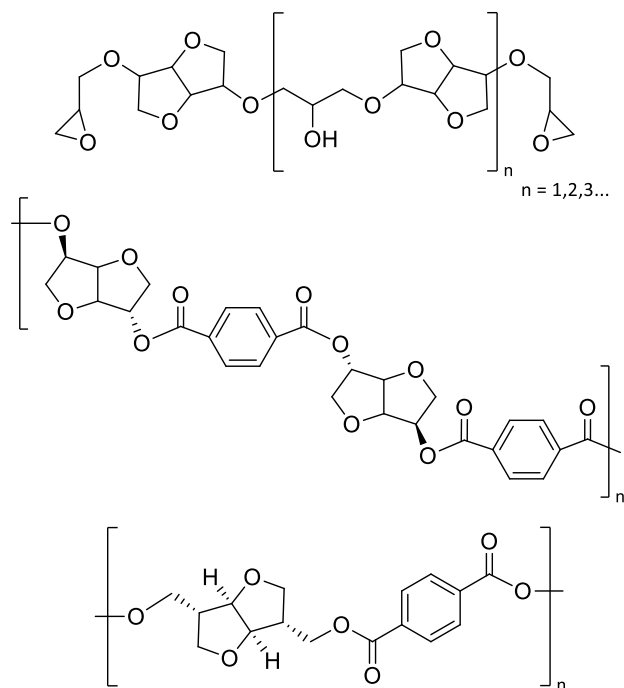
Tööstuslikul skaalal toodetakse kaasajal ainult isosorbiidi, ka isomanniidi on võimalik kommersiaalselt osta väiksemates kogustes, ent isoidiidi tootmine on praegu veel kallis ning seega kättesaadavus kehv. Viimase sünteesimiseks otsitakse uuenduslikke ja odavamaid meetodeid. [2,12,23]

2.1.2. Isoheksiidide ja nende derivaatide rakendusi

Isoheksiidest sünteesitud mitmesuguseid derivaate võib kaasaja teaduskirjandusest leida väga palju, viimastel aastakümnetel on isoheksiidid suurt huvi äratanud polümeeride keemia valdkonnas [2,9,12]. Isoheksiidsete struktuuriühikute lisamisel polümeeridesse on märgatud eripäraseid omaduste muutuseid, nii näiteks polü(etüleen-ko-isosorbiid)tereftalaadi klaasistumistemperatuurid tõusevad märgatavalt isosorbiidi osakaalu suurenemisel ja seega avaneb võimalus kasutada taolisest polümeermaterjalist plastpudeleid soojade jookide hoiustajana [2,30]. Sama nähtust on täheldatud ka polü(butüleen-ko-isosorbiid)tereftalaadi puhul [31]. Enamus polümeeridesse seotakse isoheksiidid läbi C2- ja C5-hüdroksüülguppide, see tähendab eeter- või estersidemete kaudu, ent leitud on ka võimalus ühe süsiniku lisamiseks C2 ja C5 positsioonidesse süsinikahela pikendamiseks (joonis 3) [32]. Kuna isoheksiidid on ise biomassist saadavad, siis on üheks oluliseks uurimisteenaks ka neid sisaldavate polümeermaterjalide biolagunevus [2,33].

Isoheksiidide rakendused ei jää ainult polümeeride valdkonda, juba varasemast ajajärgust on neid ja nende derivaate kasutatud meditsiinis. On teada, et puhas isosorbiid toimib diureetikumina, lisaks on seda kasutatud glaukoomi ja hüdroksefaalia ravimina [34–37]. Isosorbiidi derivaatidest nii mononitraat kui ka dinitraat on mõlemad kasutusel südamehaiguste raviks ja stenokardia ennetamiseks [38]. Isomanniid dinitraat on aga sobilik hüpertoonia raviks [39].

Huvitavaid isosorbiidi derivaate leidub ka teistes tööstusharudes, näiteks isosorbiid dimetüületrit kasutatakse närimiskummide, hambapasta, kõvade suhkruvabade kommid, näritavate tablettide ja hambaniidi koostisosana [40]. Sama ühendit kasutatakse veel higipulkades pehmedajana [41].



Joonis 3: Erinevad isoheksiidi struktuuriühikutel baseeruvad polümeerid. [2,32,42]

Isoheksiidide olemasolevat kiraalsust osatakse mitmeski aspektis ära kasutada. Leidub nii isoheksiidseid kiraalseid mõjureid,ioonvedelikke kui ka farmaatsiatööstuses tugiraamistikke [43–48]. Sünteesitud on isoheksiidi struktuuriühikutel baseeruvaid asümmeetrilisi ligande [49–51]. Kirjanduses on kajastatud hüdrogeenimisreaktsioone, redutseerimist vesiniku ülekandel, hüdroformüleerimisi, allüülseid asendusreaktsioone, Diels-Alderi tsükloliitumist, Fiedel-Craftsi alküülimist ja Michaeli liitumisreaktsioone isoheksiidsete ligandidega [50].

2.2. POLÜMERISEERIMINE

Antud uurimistöö raames polümeriseeriti isosorbiidi epoksü- ja metakrülaad derivaate, mistõttu siinses peatükis tutvustatakse veidi antud tüüpi ühendite polümeriseerimiseks kasutatavaid meetodeid.

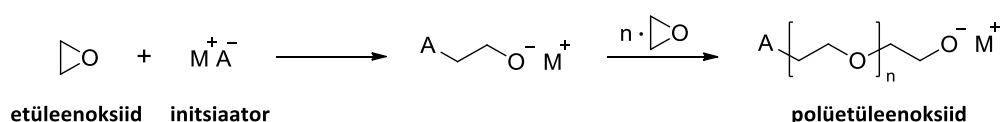
Isosorbiidi epoksüderivaate on varasemalt polümeriseeritud, ent seejuures on isosorbiidi derivaat sisaldanud kahte epoksürühma, mistõttu tekkivas polümeeris on vastav derivaat seotud mõlema otsa kaudu ja kogu isosorbiidi struktuuriühik on haaratud polümeeri peaaheleasse (esimene polümeer joonisel 3) [42]. Meie poolt sünteesitud polümeerides esineb üks epoksiidiring, seega on tekkiva polümeeri struktuur teistsugune, kuna isosorbiidi struktuuriühik esineb polümeeris kõrvalahelana (skeemid 16 ja 17).

Kaksiksidemeid sisaldavaid akrülaate on mugav polümeriseerida radikaalmehhanismi abil [52]. Varasemalt on juba polümeriseeritud isosorbiidi metakrülaate, millel vaba hüdroksüülrühm on kaitsstud atsetaadiga, ent kaitsmata hüdroksüülrühmaga metakrülaate veel mitte [53].

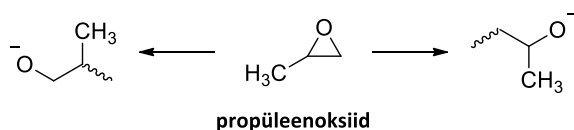
2.2.1. Ringi-avav anioonne ja katioonne polümerisatsioon epoksiididega

Enamasti on tsüklilisi eetreid võimalik polümeriseerida katioonse ringi-avava mehhanismi abil, ent epoksiide, mille kolmelüliline tsükel on rohkem pigestatud, on võimalik polümeriseerida nii anioonse kui ka katioonse mehhanismi abil [52]. Anioonse polümerisatsiooni puhul on kasvavate polümeeriahelate kandjateks anioonid, katioonse polümerisatsiooni puhul aga katioonid [54].

Epoksiidide anioonne polümerisatsioon on enamasti initsieeritud aluste, alkoksiidide, oksiidide, amiidide või ka alküül- või arüülrühme sisaldavate metallorgaaniliste ühendite poolt, järgneb ahela järk-järguline kasv kuni lõpuks see katkeb ja tekkinud ongi polümeeriahel (skeem 2). Ebasümmeetriliste epoksiidide puhul nagu näiteks propüleenoksiid on võimalik ringi avada mõlema süsiniku juurest, mistõttu võivad moodustuda erinevad polümeeriahelad (skeem 3). [52]



Skeem 2: Anioonne polümerisatsioon etüleenoksiidiga. [52]



Skeem 3: Erinevate polümeeriahelate tekkimine anioonsel polümerisatsioonil epoksiidi ebasümmeetrilisuse tõttu. [52]

Epoksiidide polümeriseerimiseks on välja töötatud mitmeid aktivaator-initsiaator kombinatsioone, üheks viimasel ajal tuntud saanud anioonse reaktsioonimehhanismi järgi käituv kombinatsioon on selline, kus triisobutüülalumiiniumi (*i*-Bu₃Al) kasutatakse aktivaatorina ja tetraoktüülammooniumbromiidi (NOct₄Br) initsiaatorina [55]. Nii on näidatud pikaahelalise polüepiklorohüdriini ja ka polüetoksüetüülgütsidüüleetri sünteesi [55,56]. Arvatakse, et vastav reaktsioonimehhanism võiks olla järgnev: ooniumsoola NOct₄Br ja

NOct_4Br
 $+$
 $i\text{-Bu}_3\text{Al}$

$\left[\text{Br}-\text{Al}(i\text{-Bu})_3\right]^- \text{NOct}_4^+$

$+$

epiklorohüdiin

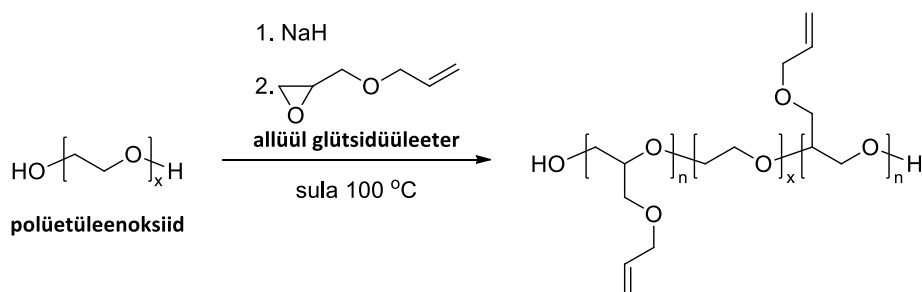
$\left[\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})-\text{O}-\text{Al}(i\text{-Bu})_3\right]^- \text{NOct}_4^+ + i\text{-Bu}_3\text{Al}$

\downarrow

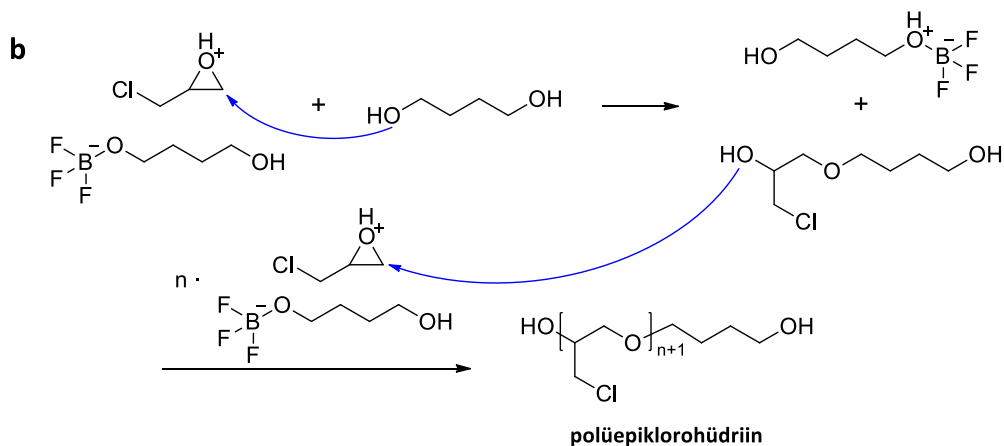
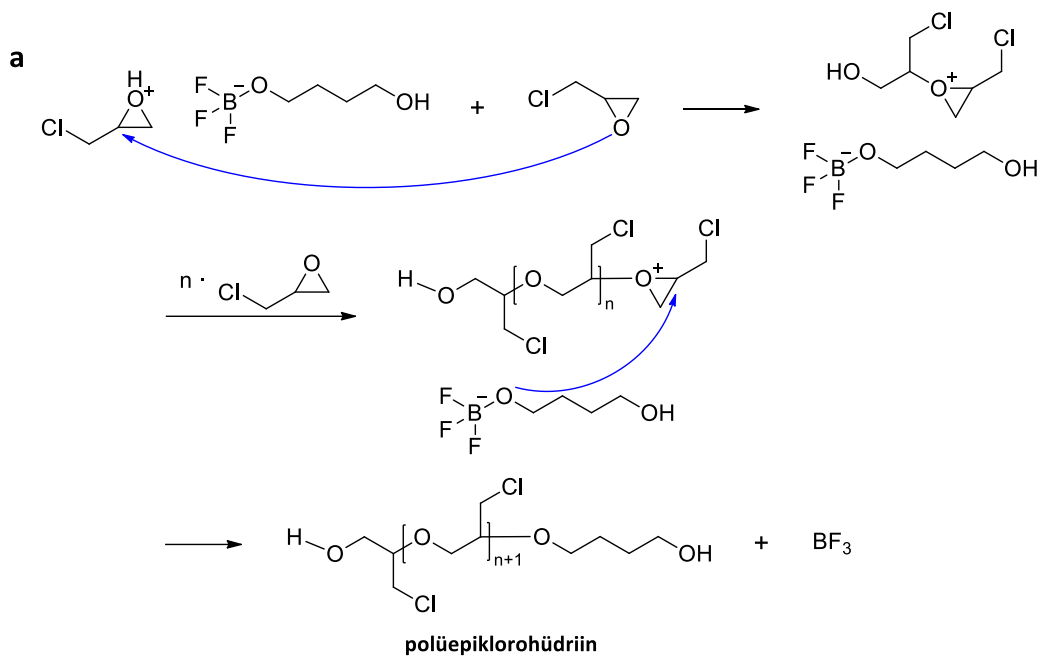
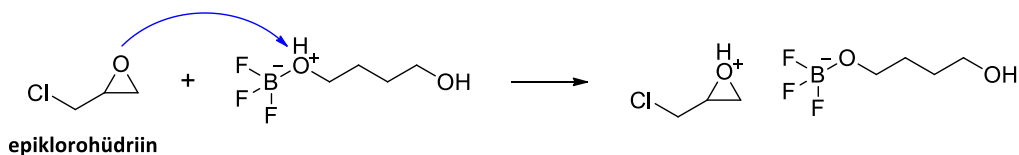
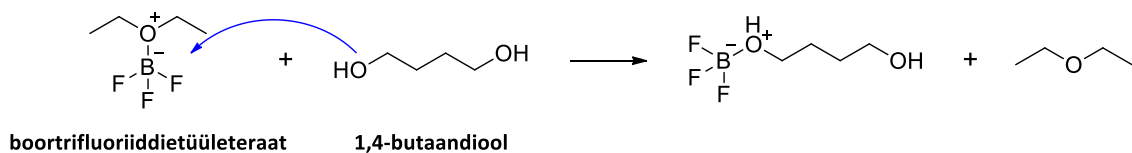
$\text{Br}-\left[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})-\text{O}\right]_n\text{H}$

polüepiklorohüdiin

Kopolümeeride sünteesi saab samuti läbi viia anioonse polümerisatsiooni kaudu, ent sel juhul on võimalik juba olemasolevat polümeeri kasutada initsiaatorina. Nii näiteks saab polüetüleenoksiidile NaH-i kui aktivaatori lisamisel selle polümeeri otstesse hüdroksüülgruppide asemele alkoholaatrühmad, mis omakorda käituvad initsiaatorina ja on võimelised epoksiidi tsüklit avama nii, et tekib polüetüleenoksiidi plokk-kopolümeer epoksiidiga, näide allüül glütsidüüleetriga (skeem 5) [58,59].



Epoksiidide ja eriti just polüepiklorohüdiini puhul kasutatakse veel katioonset ringi avavat polümeriseerimise mehhanismi. Sel juhul on initsiaatoriks Lewise hape, näiteks BF_3 eteraadid, SnCl_4 , SbCl_5 , FeCl_3 või trialküülaksooniumsoolad. Lisaks on vahel vajalik koinitsiaator, nagu vesi, alkohol või diool, mis seostub Lewise happega kompleksiks nii, et järgnevas etapis oleks võimalik aksooniumiooni tekkimine epoksiidiga liitumisel. Skeemil 6 on toodud epiklorohüdiini polümeriseerimine boortrifluoriiddietüületeraadi ja 1,4-butaandiooliga, et näidata katioonse ringi-avava polümerisatsiooni mehhanismi. [60]



Skeem 6: Katioonse ringi-avava polümerisatsiooni mehhanism epiklorohüdrini polümeriseerimise näitel. [55,60]

Vastav katioonne polümerisatsioon võib toimuda kahe erineva mehhanismi kaudu:

- Aktiveeritud ahela lõpu mehhanism, milles ahela edasi kasvamise tsentriks on oksooniumioon polümeeriahela lõpus ning lisanduv monomeerilüli on neutraalne (skeem 6, a).

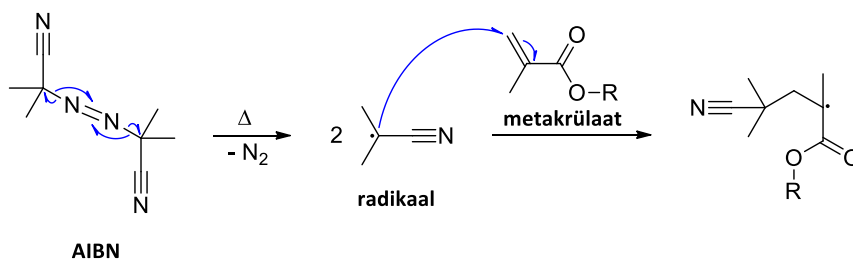
- b) Monomeer-aktiveeritud mehhanism, milles monomeer moodustab kompleksi mõne protoonse osakesega ja polümeeri ahela lõpp on neutraalne (skeem 6, b). [55,60]

2.2.2. Akrülaatide radikaalne polümerisatsioon

Ahelpolümerisatsioon, milles polümeeriahela kandjateks on radikaalid, nimetatakse vaba radikaalseks polümerisatsiooniks [54]. Seda tüüpi polümerisatsioon toimub küllastumata ühendite puhul, siinjuures enim esinevaks on polümerisatsioon süsinik-süsinik kaksiksidemega [52]. Kuid siiski ei pruugi iga kaksiksidet sisaldava ühendiga radikaalahelpolümerisatsioon toimuda, põhjuseks võivad olla ebasoodsad induktiivsed või resonantsmõjud polümeriseeritavas monomeerimolekulis eneses [52]. Akrülaatide ja metakrülaatide puhul sellist probleemi ei esine ning radikaalne polümerisatsioon sobivate reaktsioonitingimuste juures toimub [52].

Radikaalpolümerisatsioon koosneb kolmest etapist: initsieerimine, ahela kasv ja ahela katkemine [52]. Skeemidel 7 kuni 9 on toodud üldmehhanism metakrülaadi radikaalsest polümeriseerimisest initsiaatori AIBN abil.

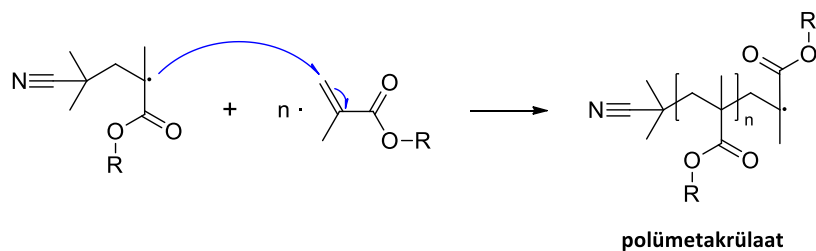
Initsieerimisetapp koosneb kahest osast, milles esimeses tekitatakse vabad radikaalid initsiaatori homolüütilise dissotsieerumise kaudu ja teises osas viiakse vaba radikaal üle esimesele monomeerimolekulile, millest saab polümeeriahela alguspunkt (skeem 7) [52].



Skeem 7: Vabade radikaalide tekkimine ja polümeeriahela initsieerimine. [52]

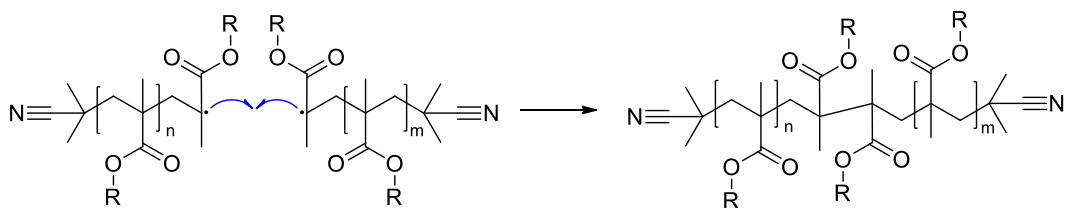
Ahela kasv toimub radikaali sisaldava molekuli liitumisel järgnevatele monomeerimolekulidele nii, et polümeeriahel kasvab igal liitumisel ühe monomeeriosakese võrra (skeem 8) [52].

Lõpuks ahel katkeb disproportsioneerumise või rekombineerumise tõttu ja lõpliku pikkusega polümeeriahel on kätte saadud (skeem 9) [52].

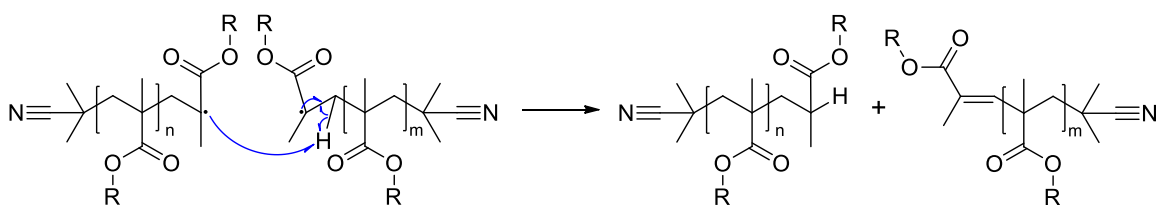


Skeem 8: Polümeeriahela kasv radikaalsel polümeriseerimisel. [52]

Rekombineerumine



Disproportsioneerumine



Skeem 9: Polümeeriahela katkemine radikaalpolümerisatsioonil. [52]

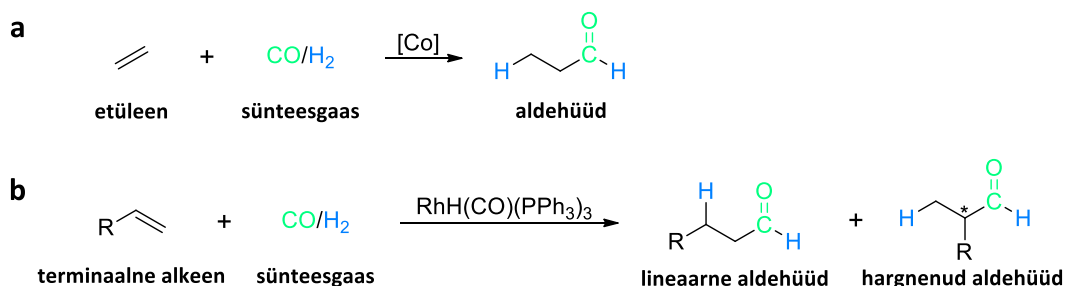
Üldiselt on radikaalpolümersatsioon laialt levinud mitmete eeliste tõttu: reaktsiooni on võimalik teostada eri lahustites, emulsioonides kui ka ilma lahustita keskkonnas, lisaks saab polümeriseerida suurt hulka erinevaid monomeere ja temperatuuri on võimalik varieerida (–100 kuni 200 °C) [61]. Enimkasutatavad initsiaatorid on kuumuse toimel homolüütiliselt dissotsieeruvad ühendid nagu asoühendid (AIBN, ABVN, ACVA, ACHN) ja peroksiidid (atsetüülperoksiid, bensoüülperoksiid, di-*tert*-butüül peroksiid) [52].

2.3. HÜDROFORMÜLEERIMINE

2.3.1. Hüdroformüleerimine sünteesgaasiga

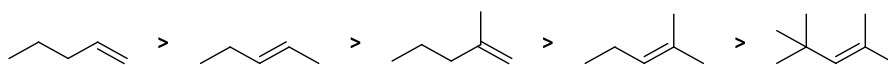
Hüdroformüleerimiseks nimetatakse alkeeni ja sünteesgaasi vahelist reaktsiooni, mille tulemusena tekib uue süsinik-süsinik sideme kaudu aldehüüd, siinjuures sünteesgaas CO/H₂ on segu süsinikmonooksiidist ja vesinikust [62]. Selle reaktsioonitüübi avastas Otto Roelen 1938. aastal, kui Fischer-Tropschi sünteesi läbi viies tekkis etüleenist koobaltkatalüsaatori ja sünteesgaasi toimel hoopis propanaal (skeem 10, a) [63]. Esialgu nimetati vastavat reaktsiooni

okso-sünteesiks, ent juba 1968. aastal, mil Geoffrey Wilkinson töötas välja Rh-katalüsaatoril põhineva $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ -ga katalüüsitud meetodi (skeem 10, **b**), muutus alifaatsetest alkeenidest aldehyüdide tootmine tööstuses laiahaardelisemaks ja rohkem tuntuks just hüdroformüleerimise nime all [64,65].



Skeem 10: O. Roelen'i poolt teostatud esimene hüdroformüleerimine etüleeniga (a) ja G. Wilkinsoni teostatud hüdroformüleerimine Rh-katalüsaatoriga (b). [62,64,65]

Tänapäeval tööstuses kasutusel olev alkeenide hüdroformüleerimine sünteesgaasi vahendusel on madalarõhuline oksoprotsess (LPO – *low pressure oxo process*), mis kasutab aldehyüdide sünteesimiseks CO/H_2 rõhkusid 10–60 bar ja kõrgendatud temperatuuri 85–130 °C, lisaks on vajalikud metallkatalüsaatorid ning ligandid selektiivsuse tagamiseks [62,66]. Terminaalse alkeeni hüdroformüleerimisel tekib kaks produkti: lineaarne ja hargnenud aldehyüd (skeem 10, **b**). Soositud produktiks on enamasti lineaarne aldehyüd, kuna hargnenud aldehyüdi tekkel esineb stereoisomeeride segu [62,66]. Samas pakuvad *iso*-aldehyüdid huvi orgaanilises sünteesis keerulisema struktuuriga ühendite saamiseks ja lisaks erinevate vaheühenditena farmaatsiatööstuses, näiteks ibuprofeeni lähteainesse on võimalik tekitada kiraalne tsester just asümmeetrilise hüdroformüleerimisetapi kaudu, millele järgneb oksüdeerimine lõpp-produktiks [67,68]. Asümmeetrilise hüdroformüleerimise terminit kasutatakse juhul, kui reaktsiooni produktina saadakse aldehyüdide segu, milles esinevad stereoisomeerid, seejuures lähteaineteks võivad lisaks terminaalsetele alkeenidele olla ka internaalsed ja/või heterotsüklilised alkeenid [69]. Tuleb aga meeles pidada, et mida keerulisemaks muutub alkeeni struktuur ja mida enam steeriliselt takistatud on kaksikside, seda raskemini hüdroformüleerimine toimub ning tulemusena tuleb kasutusele võtta juba karmimad reaktsioonitingimused (joonis 4) [66].

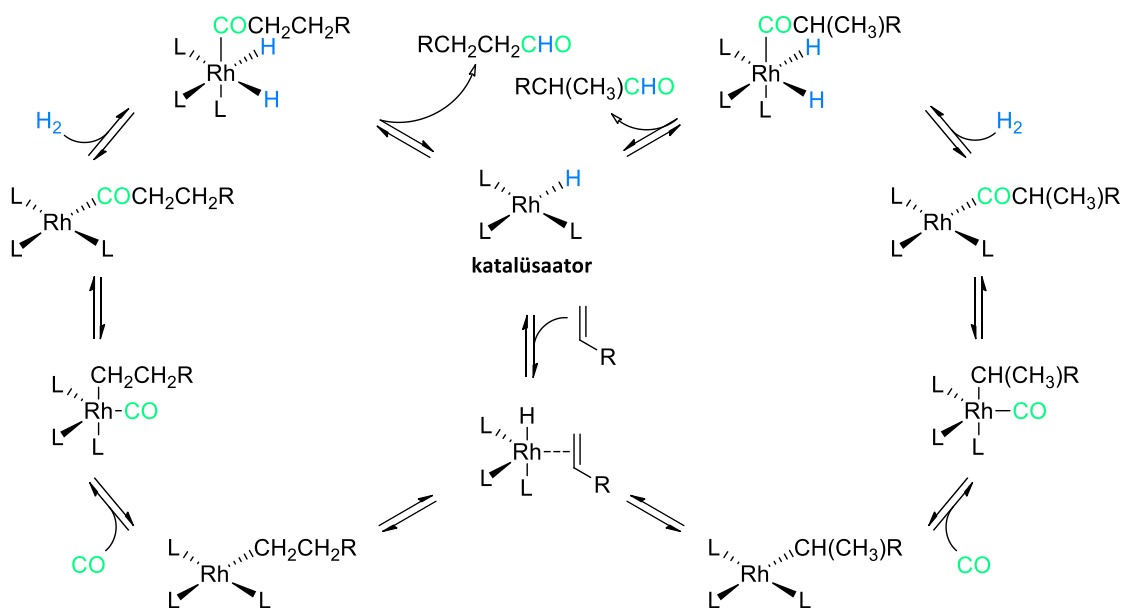


Joonis 4: Hüdroformüleerimise toimumise tõenäosus eri struktuuriga alkeenide korral. [66]

Üldtunnustatud hüdromüüerimise reaktsioonimehhanism sünteesgaasiga on toodud skeemil 11, kuigi lõplikult pole veel selge, kuidas täpselt see katalüütiline tsükkel toimib [62,69–72].

Spekuleeritud on, et esmalt tekib metallkatalüsaatorile alkeeni liitumisel π -kompleks, mis järgnevalt muutub alküül-metall vaheühendiks. Vastavas etapis metalliaatom seondub ühe kaksiksideme süsinikuga ja metalli küljest eralduv vesinikuaatom seondub teise kaksiksideme süsinikuga. Kirjeldatud etapp määrab, milline on lõpp-produktina tekkiv aldehüüd: lineaarne või hargnenud. Seejuures mängivad alkeeni paiknemise juures olulist rolli ligandid ja samuti alkeeni küljes olevad asendusgrupid. [62,69–73]

Lisanduv süsinikmonooksiid seostub esmalt metalliaatomiga ja järgnevalt tekib juba hapnikut sisaldav ühend alküülalhelaga nii, et karbonüülgrupp asub metalliaatomi ja alküülalhela vahel, selles etapis moodustub uus süsinik-süsinik side. Nüüd gaasilise H_2 lisandumisel, eralduv aldehüüd ja taastub esialgne metall-ligand kompleks, et katalüütiline tsükkel saaks taaskord alkeeni lisandumisel käivituda. [62,69–73]



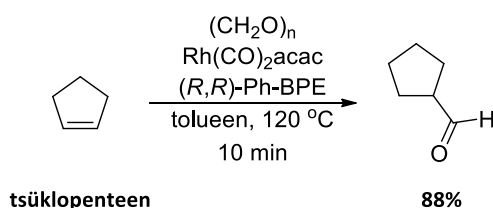
Skeem 11: Üldtunnustatud roodium-katalüüsitud hüdromüüerimise reaktsioonimehhanism. [62,69–73]

Aldehüüdrühma on edasi võimalik muundada teisteks funktsionaalgruppideks, mistõttu on hüdromüüerimine üheks oluliseks tööstuslikuks protsessiks. Seda reaktsioonitüüpi püütakse mitmeti täiustada, otsides odavamaid ning taaskasutatust võimaldavaid katalüsaator-ligand komplekse või ka alternatiivseid allikaid toksilisele süsinikmonooksiidile. [62,66]

2.3.2. Formaldehüüd kui sünteesgaasi alternatiiv hüdroformüleerimises

Kuna tavapärane hüdroformüleerimine vajab spetsiifilist aparatuuri just kõrgendatud rõhu rakendamise tõttu, siis ei ole antud reakstioonitüüp võrdluses teiste tavapäraste sünteesimeetoditega uurimislaborite piires väga levinud. Lisaks seisneb oht toksilises süsinikmonooksiidis, mille kasutamist pigem välditakse. [66]

Sünteesgaasile on püütud aga leida kasutajasõbralikumaid asendajaid, näiteks formaldehüüdi lagunemisel tekib nii süsinikmonooksiid kui ka vesinik [74]. Antud sünteesgaasi alternatiiv on siiani jäänud labori piiridesse, kuna protsess on keeruline ja vajab kalleid mitmeligandilisi katalüsaator-komplekse reakstiooni õnnestumiseks [66]. Hüdroformüleerimist formaliiniga (formaldehüüdi 37%-line lahus vees) on võimalik teostada nii mikrolainesüntesaatoris kui ka tavapärase kuumutamise meetodil, kasutades eri katalüsaator-ligand komplekse (skeem 12) [75–77].



Skeem 12: Tsüklopenteeni hüdroformüleerimine paraformaldehüüdiga. [76]

2.3.3. Katalüsaatorid ja ligandid hüdroformüleerimises

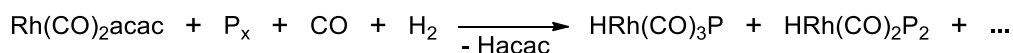
Hüdroformüleerimisreaktsioone katalüüsivad homogeenised kompleksühendid üldkujuga $[\text{HM}(\text{CO})_x\text{L}_y]$, milles M tähistab metalli ja L on mõni orgaaniline ligand või CO [62,66]. Metalliks on enamasti roodium või koobalt, need on tänaseni ainukesed tööstuslikul skaalal hüdroformüleerimistes kasutatavad metallid [66,73,78]. Kuid suurem nõudlus ja kasvav hind roodiumi osas on viinud ka teiste üleminekumetallide proovimisele, seda siiani küll labori piires. Joonisel 5 on näidatud erinevate metallide aktiivsus hüdroformüleerimisreaktsioonides [62,66,69,78].



Joonis 5: Hüdroformüleerimises katalüsaatorina kasutatavate metallide aktiivsusrida. [62,66,69]

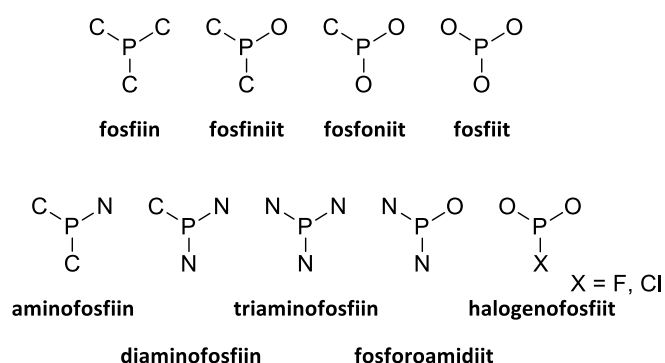
Tänapäeval kasutatakse hüdroformüleerimistes rohkem eelkatalüsaatoreid, mis on tava katalüsaatorkompleksidest stabiilsemad ja millele sobiva ligandi (või mitme ligandi) lisamisel

eraldi nõus või *in situ* tekib sünteesgaasi keskkonnas aktiivne katalüsaator (skeem 13). Sageli kirjanduses esindatud eelkatalüsaatorid roodiumiga on $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh})_3$, $\text{HRh}(\text{PPh})_4$, $\text{Rh}(\text{OAc})_3$, $\text{RhCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$, $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}(\text{acac})(\text{cod})$ ja $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$, millest viimast on kasutatud ka antud töö katsetes. [62,66]



Skeem 13: Eelkatalüsaatorist sünteesgaasi keskkonnas hüdroformüleerimiseks aktiivse katalüsaatori saamine. [66]

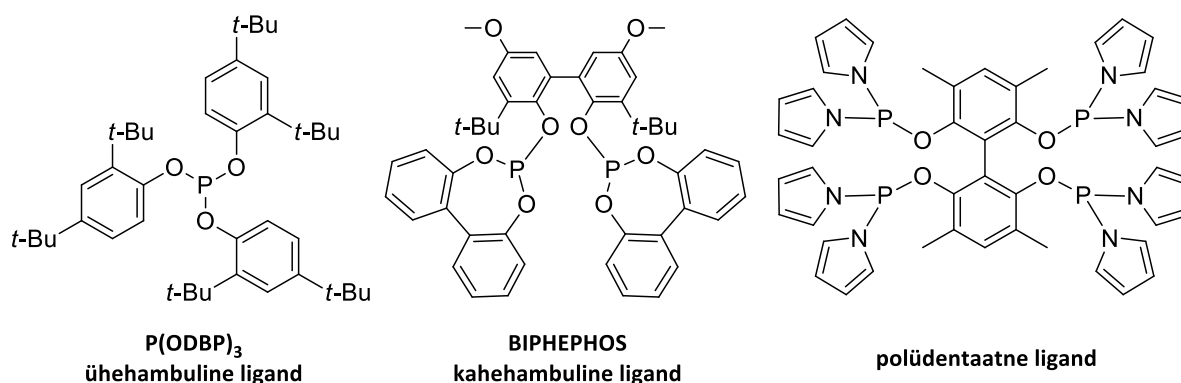
Hüdroformüleerimises kasutatakse kolmevalentsel fosforil põhinevad ligande, mille põhistruktuurid on toodud joonisel 6, levinuimad neist on fosfiinid PR_3 ja fosfiidid $\text{P}(\text{OR})_3$ [62,66]. Fosforiga samas perioodilisustabeli rühmas olevatel elementidel (N, As, Sb, Bi) põhinevaid ligande võib samuti leida patentidest, kuid laialdasemat kasutust pole need leidnud, põhjuseks nende vähesem aktiivsus [66].



Joonis 6: Hüdroformüleerimistes kasutusel olevate fosforil põhinevate ligandide põhitüübid. [66]

Tulenevalt lähteainete eripärast on hüdroformüleerimiste jaoks sünteesitud sadu erinevaid ligande, mille eesmärkideks on regio- ja/või stereoselektiivsuse tagamine, kõrvalproduktide osakaalu vähendamine või ka mitmefaasiliste süsteemide rakendamise võimaldamine, viimast näiteks katalüsaatorkompleksi korduvkäitlemise tarbeks [62,66].

Olenemata sellest, et ligande on teaduskirjanduses rohkelt, on siiski vähesed neist esindatud tööstuslikul skaalal, piiranguteks kogu protsessi hind, sünteesi keerukus, madalad saagised ja ühendite ebastabiilsus, sealjuures iga väiksemgi muutus ligandi struktuuris võib avaldada suurt mõju hüdroformüleerimisreaktsiooni tulemustele [66,79]. Illustreerimaks ligandide mitmekesisust, on joonisel 7 toodud ühehambuline, kahehambuline ja polüdentaatne ligand [66].

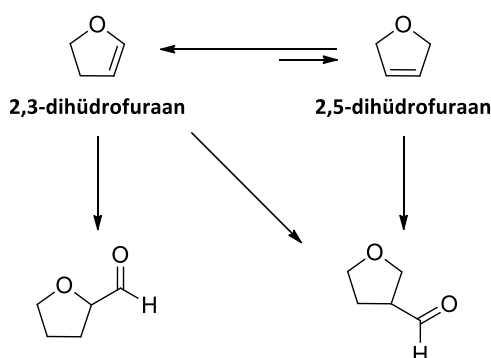


Joonis 7: Erinevad hüdroformuleerimistes kasutatavad ligandid. [66]

2.3.4. Dihüdrofuraanide hüdroformuleerimine

Kuna antud töös kasutatud lähteained – isoheksiidid – sisaldavad endis sarnaseid struktuuriühikuid dihüdrofuraanidele, siis võib eeldada, et hüdroformuleerimised toimuvad nende ühenditega sarnasel viisil. 2,3-dihüdrofuraani ja 2,5-dihüdrofuraani hüdroformuleerimistel on üheks probleemkohaks ühendite isomeriseerumine teineteiseks, mistõttu regio- ja enantioselektiivsuse kontroll on raskendatud (skeem 14) [80]. Antud töös kasutatud lähteainete puhul seda probleemi ei esine, kuna kaksiksideme isomeriseerumine on isoheksiidi jäiga struktuuri tõttu raskendatud.

Dihüdrofuraanide hüdroformuleerimisel tekkivate aldehüdide selektiivsust kontrollitakse enamasti difosfiidsete või kindla nurgaga P-OP tüüpi ligandide abil [80–82]. Häid tulemusi on näidanud näiteks ligand BINAPHOS [81,82].



Skeem 14: Dihüdrofuraanide hüdroformuleerimisel toimuvad protsessid. [80]

3. EKSPERIMENTAALNE OSA

3.1. APARATUUR JA TÖÖVAHENDID

- Tuumamagnetresonants-spektrite mõõtmiseks kasutati Bruker Avance II 400 MHz spektromeetrit. ^1H -spektrid ja ^{13}C -spektrid on mõõdetud 25 °C juures vastavalt sagedustel 400,1 MHz ja 100,6 MHz. Ühendite **31a/b** ja **33a-h** jaoks mõõdeti ^1H -spektrid ja ^{13}C -spektrid vastavalt sagedustel 800,1 MHz ja 201,2 MHz Bruker Avance III 700 MHz spektromeetriga. Kõikide ühendite keemilised nihked on spektritel esitatud ppm skaalas deutereeritud solvendi jääksignaali suhtes (CDCl_3 : ^1H NMR puhul $\delta = 7,26$ ppm, ^{13}C NMR puhul $\delta = 77,0$ ppm ja $\text{DMSO}-d_6$: ^1H NMR puhul $\delta = 2,54$ ppm). Multiplitsuse tähistamisel kasutati järgnevaid lühendeid: s (singlett), d (dublett), t (triplett), q (kvartett), m (täpsustamata multiplet), bs (lai singlett).
- Suuruseralduskromatograafiaks kasutati kolme järjestikku ühendatud Shodex kolonni (KF-805, -804 ja -802,5), Uvicord SD 2158 UV-detektorit (LKB, Bromma) ja duaalset detektorit (murdumisnäitaja/viskoossus) Viscotek 250, tarkvaraprogrammiks oli TriSec[®]. Kõik analüüsid sünteesitud polümeeridega viidi läbi toatemperatuuril kloroformis ja voolukiirusega 1 mL/min. Kalibreerimine teostati PEO standarditega ($M_w = 4\ 250$ ja $100\ 900$ g/mol).
- Polümeeride klaasistumistemperatuurid määrati kindlaks diferentsiaalse skaneeriva kalorimeetri DSC Q2000 abil. Eelnevalt solvendijääkidest kuivatatud proovid kanti üle alumiiniumist nõule ja suleti hermeetiliselt. Proovid kuumutati esmalt 250 °C-ni, seejärel jahutati –50 °C juurde ja lõpuks kuumutati taaskord 250 °C-ni. Metakrülaatidest **7** ja **9** sünteesitud vastavad polümeerid **25** ja **27** kuumutati 145 °C-ni, kuna need polümeerid lagunesid juba 150 °C juures. Skaneerimiskiiruseks oli 10 °C/min kogu temperatuuriprogrammi vältel. Klaasistumistemperatuurid (T_g) arvutati pärast analüüsi kuumutuskõveratelt.
- Termogravimeetiline analüüs viidi läbi TGA Q500 aparatuuri abil polümeeride stabiilsuse määramiseks lämmastiku keskkonnas. Temperatuuri tõsteti toatemperatuurilt ~550 °C-ni kiirusega 10 °C/min.
- Infrapunaspektrite mõõtmiseks kasutati Shimadzu IRAffinity-1 FT(ATR) infrapunaspektromeetrit. Spektritel on andmed esitatud cm^{-1} skaalas.

- Planaarkromatograafiaks kasutati alumiinium-silikageelplaate. Laikude visualiseerimiseks kasutati UV-valgust ning erinevaid ilmuteid (3% fosformolübdeenhappe etanoolilahus ja vanilliini etanoolilahus).
- Reaktsiooniproduktid puhastati silikageelil (0,040–0,063 mm, 230–400 *mesh*).
- Kõrglahutus-massispektromeetria analüüsiks kasutati Thermo Electron LTQ Orbitrap XL massianalüsaatorit.
- Mikrolainesünteeside jaoks oli kasutusel firma Anton Paar mikrolainesüntesaator Monowave 300.
- Hüdroformüleerimist sünteesgaasiga viidi läbi Parr Instrument Company kõrgrõhu-reaktoris [83].

3.2. ISOSORBIIDI DERIVAATIDE POLÜMERISEERIMINE

3.2.1. Isosorbiidi epoksü- ja metakrülaatomomeeride süntees

Isosorbiidi epoksüderivaadid **4** ja **5** (skeem 1) sünteesiti Tartu Ülikooli tehnoloogiainstituudi orgaanilise keemia laboris teadur Ilme Liblika poolt, kasutades varem tuntud sünteesieeskirju [84]. Isosorbiidi metakrülaatderivaadid **6**, **7**, **8** ja **9** (skeem 1) sünteesiti ensümaatilisel Tallinna Tehnikaülikoolis doktor Omar Parve uurimisgrupi poolt.

3.2.2. Isosorbiidi epoksüderivaatide **4** ja **5** anioonne ringi-avav polümerisatsioon, üldeskiiri

Epoksiid **4** või **5** (400–500 mg; 1,85–2,31 mmol) puhastati enne polümeriseerimist Al_2O_3 (aluseline) kolonnis CH_2Cl_2 -ga, et eemaldada monomeeri sünteesist sisse jäänud *m*-CPBA laguproduktid (välja arvatud Tabel 2 sisendite 1 ja 2 puhul). Seejärel lahustati epoksiid tolueenis, eemaldati suurem osa lahustist rotaatoraurustil ja solvendijääkide eemaldamiseks hoiti epoksiidi üleöö vaakumis 40 °C juures. Järgmisel päeval lisati epoksiidiga kolbi magnetsegaja pulk, suleti kolb kummist septumiga ja degaseeriti ning täideti argooniga kolm korda. Seejärel lahustati epoksiid kuivas tolueenis (0,5–1 mL) ja kolb jahutati –78 °C-ni 2-propanooli/kuiva jää vannis. Järgnevalt lisati kolbi NOct_4Br (0,003–0,007 mmol) lahus kuivas tolueenis ($C = 0,09 \text{ mol/L}$) ja *i*- Bu_3Al (0,02–0,11 mmol) lahus tolueenis ($C = 1,1 \text{ mol/L}$).

Reaktsioonisegu toodi toatemperatuurini ja polümerisatsioonil lasti toimuda argooni keskkonnas kindel aeg. Reaktsioon lõpetati, lisades paar mL EtOH-i. Suurem osa lahustist eemaldati rotaatoraurustil, misjärel hoiti produkt vaakumis, eemaldamaks solventijäägid.

Monomeeridest **4** ja **5** sünteesitud vastavad homopolümeerid **20** ja **21** (skeemid 16 ja 17) olid helekollaka värvusega ja neid oli keeruline käsitleda nende kleepuvuse tõttu. Polümeeride molekulmass määrati SEC-ga, termogravimeetrist lagunemist uuriti TGA-ga, klaasistumistemperatuur määrati DSC-ga, struktuur tehti kindlaks NMR-ga. Tabelis 2 on toodud katsete täpsemad reaktsioonitingimused ja erinevate analüüsimeetoditega saadud tulemused.

3.2.3. Isosorbiidi epoksüderivaatide 4 ja 5 anioonne plok- kopolümerisatsioon polüetüleenoksiidiga, üldeskiiri

Eesmärgiks seati, et monomeeri osakaal tekkivas plok-kopolümeeris oleks 30% või 50%.

Epoksiid **4** või **5** (440–500 mg; 2,04–2,31 mmol) puhastati enne polümeriseerimist Al₂O₃ (aluseline) kolonnis CH₂Cl₂-ga, et eemaldada monomeeri sünteesist sisse jäänud *m*-CPBA laguproduktid (välja arvatud Tabel 3 sisendi 1 puhul). Seejärel lahustati epoksiid tolueenis, eemaldati suurem osa lahustist rotaatoraurustil ja solventijääkide eemaldamiseks hoiti epoksiidi üleöö vaakumis 40 °C juures. PEO₃₀₀₀ või PEO₆₀₀₀ (0,5–1,2 g) kaaluti 25 mL-sse kahekaelaga kolbi ja lahustati tolueenis, misjärel hoiti PEO-d solventijääkide eemaldamiseks üleöö vaakumis 50 °C juures. Järgneval päeval lisati vastavasse PEO-ga täidetud kolbi magnetsegaja pulk, lisaks varustati kolb jahutiga, mille ülemine ots suleti kummist septumiga. PEO sulatati 100 °C juures, kogu süsteem degaseeriti ning täideti argooniga 1 h vältel. Järgnevalt lisati NaH (2,0–9,4 mg; 0,08–0,39 mmol) 60% segu mineraalõlis (3,3–15,7 mg), millel lasti 100 °C juures PEO-ga 1 h vältel reageerida, et muuta osaliselt PEO hüdroksüülrühmad alkoholaatideks ([NaH]/[OH] = 1 : 2). Nüüd lisati PEO ja NaH segule epoksiid polümerisatsiooni alustamiseks. Reaktsioonil lasti toimuda sulas olekus 100 °C juures kindel aeg. Reaktsioon lõpetati, lastes reaktsioonisegul jahtuda toatemperatuurini, misjärel kopolümeer lahustati paaris mL-is MeOH-s ja sadestati Et₂O-sse. Produkti filtreeriti kolm korda Et₂O-i lahusest, polümeer koguti klaasfiltri pealt kokku ja solventijääkide eemaldamiseks pandi see mitmeks päevaks vaakumisse.

Monomeeridest **4** ja **5** sünteesitud vastavad plokk-kopolümeerid PEO-ga **22** ja **23** (skeemid 18 ja 19) olid helebeežika värvusega pulbritaolised ained. Polümeeride molekulmass määrati SEC-ga, termogravimeetrist lagunemist uuriti TGA-ga, klaasistumistemperatuur määrati DSC-ga, struktuur tehti kindlaks NMR-ga. Tabelis 3 on toodud katsete täpsemad reaktsioonitingimused ja erinevate analüüsimeetoditega saadud tulemused.

3.2.4. Isosorbiidi metakrülaad derivaatide **6**, **7**, **8** ja **9** vaba radikaalne polümerisatsioon, üldeskiiri

Eesmärgiks seati sünteesida metakrülaadist homopolümeer molekulmassiga $M_{\text{polümeer}} = 100\,000 \text{ g/mol}$, seega AIBN kogus iga katse jaoks arvutati välja järgneva valemi abil:

$$n_{\text{AIBN}} = n_{\text{monomeer}} \cdot M_{\text{monomeer}} / M_{\text{polümeer}}$$

Stabilisaatori eemaldamiseks filtreeriti metakrülaadid **6**, **7**, **8** ja **9** (200–510 mg) vahetult enne polümerisatsiooni läbi Al_2O_3 -e (aluseline) sobiva solvendi (2–5 mL) kaasabil. Kolbi koos juba filtreeritud metakrülaadiga lisati magnetsegaja pulk, kolb suleti kummist septumiga ja degaseeriti ning täideti argooniga kolm korda. Seejärel lisati AIBN (0,4–0,9 mg; 0,002–0,005 mmol) ja kolb degaseeriti ning täideti argooniga veel kaks korda. Reaktsioonisegu kuumutati 60 °C-ni ja hoiti sel temperatuuril kindel aeg. Reaktsioon lõpetati, lastes reaktsioonisekul jahtuda toatemperatuurini, misjärel polümeer sadestati Et_2O -sse. Produkti filtreeriti kolm korda Et_2O -i lahusest, polümeer koguti filtri pealt kokku ja solvendijääkide eemaldamiseks pandi see mitmeks päevaks vaakumisse 50 °C juurde.

Monomeeridest **6**, **7**, **8** ja **9** sünteesitud vastavad homopolümeerid **24**, **25**, **26** ja **27** (skeemid 20 ja 21) olid valged pulbritaolised ained. Polümeeride termogravimeetrist lagunemist uuriti TGA-ga, klaasistumistemperatuur määrati DSC-ga, struktuur tehti kindlaks NMR-ga ja võimalusel määrati polümeeri molekulmass SEC-ga. Tabelis 4 on toodud katsete täpsemad reaktsioonitingimused ja erinevate analüüsimeetoditega saadud tulemused.

3.3. ISOHEKSIIDI DERIVAATIDE HÜDROFORMÜLEERIMINE

3.3.1. Isosorbiidi ja isomanniidi alkeenderivaatide süntees

Kuna antud uurimistöö autori bakalaureusetöös oli juba toodud isosorbiidi ja isomanniidi alkeenderivaatide **10**, **11**, **12**, **13** ja **14** sünteeside eeskirjad, siis siin neid sünteesi enam detailselt ei esitleta. Vastavaid sünteesi iseloomustavad kokkuvõtlikud reaktsiooniskeemid võib leida lisade osast skeemidel 27 ja 28.

3.3.2. Hüdroformüleerimine sünteesgaasiga, üldeskiiri

Reaktsiooniviaali (maht 4 ml) kaaluti alkeen (0,1 mmol; 1 ekv), Rh-katalüsaator (0,02 ekv) ja ligand (0,02 või 0,01 ekv). Ainete segu lahustati 1–1,5 ml toluenis magnetsegajal ning asetati seejärel lahtises viaalis kõrgrõhu-reaktorisse. Reaktoris tekitati veejoapumba abil rõendus ning täideti siis sünteesgaasiga (10, 30 või 40 bar). Reaktsiooni segati kõrgendatud temperatuuril (60 °C kuni 80 °C) valitud rõhu all 2–19 h. Reaktsiooni lõpetamiseks lülitati välja reaktori kuumutus, lasti tõmbe all sünteesgaas aeglaselt välja ning lasti reaktoril toatemperatuurini jahtuda. Viaal tõsteti reaktorist välja ning peale sünteesgaasi hajumist võeti reaktsioonisegust NMR-spekter. Mõningad reaktsioonisegud puhastati ka kolonnkromatograafia teel silikageelil (15–20% EtOAc/p.eeter või 2–5% MeOH/CH₂Cl₂). Töö hilisemas järgus aldehyüdide reaktsioonisegu ei puhastatud, kuna kolonnkromatograafia tulemusena aldehyüdid isomeriseerusid, selle asemel taandati aldehyüdid otse hüdroformüleerimise reaktsioonisegus NaBH₄ või LiBH₄ abil alkoholideks.

Täpsemad reaktsioonitingimused on toodud tabelites 5 ja 6. Täiendavaid hüdroformüleerimiskatsete andmeid ja aldehyüdide **15a/b**, **16a/b**, **27a/b**, **18a/b** ja **19a/b** spektriandmed võib leida antud magistritöö autori artiklist [85].

Sama hüdroformüleerimiseeskirja järgi teostati ka teistkordne hüdroformüleerimine ühendile **32a/b** (skeem 26).

Aldehyüdide segu **33a-h**: tekkinud 8 isomeeri suhe ¹H NMR spektris oli 20,39 : 8,52 : 7,53 : 7,51 : 3,61 : 3,04 : 1,97 : 1,00. Isomeeride rohkuse tõttu spektrit täpselt ei interpreteeritud, kuna rakendusperspektiiv niivõrd väikese isomeeride suhte osas on kehv.

IR (ATR) ν_{\max} (cm⁻¹): 2932, 1732, 1389, 1253, 1096, 837. HRMS (ESI): arvutatud ühendile C₁₄H₂₇O₄Si₁ [M+H]⁺ 287,1673; leitud 287,1667.

3.3.3. Aldehüüdide redutseerimine, üldeskiiri

Aldehüüdid (**15a/b**, **17a/b** ja **19a/b**; 0,1 mmol; skeem 25) otse hüdroformüleerimise reaktsioonisegust (sealhulgas toluen ja NMR solvent CDCl₃) kanti üle suuremasse reaktsioonikolbi ja lahjendati THF-ga. Seejärel jahutati segu jäävannil 0 °C-ni ja lisati siis aeglaselt 6 ekv LiBH₄ osade kaupa (NaBH₄ **17a/b** puhul). Jäävann eemaldati ja reaktsiooni segati toatemperatuuril üleöö. Lähteaine reageerimist alkoholiks kontrolliti õhukesekihikromatograafiaga. Pärast seda lahjendati segu NaHCO₃ küllastunud vesilahusega ja EtOAc-ga (NaCl küllastunud vesilahusega ja CH₂Cl₂-ga **17a/b** korral). Faasid eraldati ning vesifaas ekstraheeriti kolm korda EtOAc-ga (CH₂Cl₂-ga **17a/b** puhul). Orgaanika faas kuivatati, lisades MgSO₄-i, filtreeriti ja lahustid eemaldati rotaatoraurustil. Reaktsioonisegu puhastati kolonnkromatograafia teel silikageelil (2% MeOH/CH₂Cl₂).

Alkoholide **28a/b**, **29a/b** ja **30a/b** spektriandmed võib leida antud magistritöö raames ilmunud artiklist [85].

3.3.4. Teistkordseks hüdroformüleerimiseks vajaliku alkeeni süntees

3.3.4.1. Teistkordne beeta-elimineerimine [86]

Ühendile **28a/b** (110,1 mg; 0,62 mmol) THF-s (0,8 mL) lisati argooni keskkonnas 0 °C juures tilkhaaval 5 minuti jooksul *t*-BuOK (183,4 mg; 1,63 mmol) THF-s (2,0 mL). Reaktsiooni segati 50 °C juures 2 h (skeem 26). Seejärel jahutati reaktsioonisegu toatemperatuurini ning lisati H₂O (10 mL), lahjendati EtOAc-ga (12 mL) ja lisati NaCl küllastunud vesilahus (10 mL). Faasid eraldati ning vesifaas ekstraheeriti EtOAc-ga (3 x 12 mL). Orgaanika faas kuivatati, lisades MgSO₄-i, filtreeriti ja kontsentreeriti rotaatoraurustil. Reaktsioonisegu puhastati kolonnkromatograafia teel silikageelil (1% MeOH/CH₂Cl₂). Produkti **31a/b** saagiseks oli 77%.

Isomeer **31a**: ¹H NMR (700,1 MHz, CDCl₃) δ : 6,57 (d, *J* = 2,7 Hz, 1H); 5,39 (dd, *J* = 6,3, 2,6 Hz, 1H); 5,03 (dd, *J* = 6,3, 5,8 Hz, 1H); 5,01 (dd, *J* = 2,7, 2,6 Hz, 1H); 3,91 (dddd, *J* = 11,1,

4,7, 4,5, 3,0 Hz, 1H); 3,88 (ddd, $J = 11,9, 4,6, 3,0$ Hz, 1H); 3,60 (ddd, $J = 11,9, 6,8, 4,5$ Hz, 1H); 2,07 (dd, $J = 13,4, 4,7$ Hz, 1H); 2,00 (dd, $J = 6,8, 4,6$ Hz, 1H); 1,95 (ddd, $J = 13,4, 11,1, 5,8$ Hz, 1H) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (176,0 MHz, CDCl_3) δ 150,9; 100,0; 85,0; 84,9; 75,7; 63,0; 35,4 ppm. Isomeer **31b**: ^1H NMR (700,1 MHz, CDCl_3) δ : 6,56 (d, $J = 2,7$ Hz, 1H); 5,34 (dd, $J = 6,5, 2,6$ Hz, 1H); 5,00 (dd, $J = 2,7, 2,6$ Hz, 1H); 4,83 (d, $J = 6,5$ Hz, 1H); 3,80 (dd, $J = 9,2, 1,3$ Hz, 1H); 3,63 (kattuv m ja dd, $J = 9,2, 5,0$ Hz, 3H); 2,48 (m, 1H); 1,73 (bs, 1H) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (176,0 MHz, CDCl_3) δ : 150,5; 99,5; 86,0; 84,5; 66,1; 62,8; 49,3 ppm. IR (ATR) ν_{max} (cm^{-1}): 3399, 2874, 1609, 1146, 1045, 1015. HRMS (ESI): arvutatud ühendile $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 165,0522; leitud 165,0515.

3.3.4.2. Alkoholi kaitsmine

Ühendile **31a/b** (49,8 mg; 0,35 mmol) DMF-s (1,5 mL) lisati argooni keskkonnas 0 °C juures imidasool (59,4 mg; 0,87 mmol) DMF-s (0,5 mL) ja ka TBDMSCl (70,6 mg; 0,47 mmol) DMF-s (0,5 mL) (skeem 26). Reaktsiooni segati toatemperatuuril 20 h. Pärast seda lahjendati reaktsioonisegu, lisades EtOAc-i (7 mL) ja NaCl küllastunud vesilahust (7 mL). Faasid eraldati ning vesifaas ekstraheeriti EtOAc-ga (3 x 6 mL). Orgaanika faas kuivatati, lisades MgSO_4 -i, filtreeriti ja kontsentreeriti rotaatoraurustil. Reaktsioonisegu puhastati kolonnkromatograafia teel silikageelil (5% EtOAc/p.eeter). Produkti **32a/b** saagiseks oli 62%.

Isomeer **32a**: ^1H NMR (400,1 MHz, CDCl_3) δ : 6,54 (d, $J = 2,7$ Hz, 1H); 5,36 (dd, $J = 6,4, 2,6$ Hz, 1H); 5,01 (dd, $J = 2,7, 2,6$ Hz, 1H); 4,99 (dm, $J = 6,4$ Hz, 1H); 3,86 (dddd, $J = 10,3, 4,7, 4,6, 4,3$ Hz, 1H); 3,75 (dd, $J = 10,8, 4,3$ Hz, 1H); 3,72 (dd, $J = 10,8, 4,6$ Hz, 1H); 2,12 (dd, $J = 13,5, 4,7$ Hz, 1H); 1,89 (ddd, $J = 13,5, 10,3, 6,0$ Hz, 1H); 0,89 (s, 9H); 0,05 (s, 6H) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100,6 MHz, CDCl_3) δ : 150,5; 100,3; 85,0; 84,8; 76,2; 64,6; 36,9; 25,92; 18,4; -5,32; -5,35 ppm. Isomeer **32b**: ^1H NMR (400,1 MHz, CDCl_3) δ : 6,55 (m, 1H); 5,30 (dd, $J = 6,5, 2,6$ Hz, 1H); 5,00 (m, 1H); 4,78 (dm, $J = 6,5$ Hz, 1H); 3,71 (dd, $J = 9,1, 1,8$ Hz, 1H); 3,59 (dd, $J = 9,1, 5,2$ Hz, 1H); 3,57 (dd, $J = 10,2, 7,7$ Hz, 1H); 3,52 (dd, $J = 10,2, 8,0$ Hz, 1H); 2,48 (m, 1H); 1,65 (bs, 1H); 0,90 (s, 9H); 0,06 (s, 6H) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100,6 MHz, CDCl_3) δ : 150,3; 99,8; 85,8; 84,1; 65,7; 62,3; 49,9; 25,85; 18,2; -5,40; -5,44 ppm. IR (ATR) ν_{max} (cm^{-1}): 2928, 1612, 1254, 1146, 1053, 837. HRMS (ESI): arvutatud ühendile $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{Si}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 257,1567; leitud 257,1563.

3.3.5. Katalüsaatori $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ -HMS süntees [87,88]

3.3.5.1. $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ süntees

PPh_3 (391,1 mg; 1,49 mmol) lahustati 8 mL-s etanoolis 100 °C juures, misjärel lisati RhCl_3 (49,1 mg; 0,24 mmol) ja formaliin (0,3 mL). Reaktsiooni kuumutati umbes 20 minutit kuni reaktsioonisegu muutus kollakaks. Seejärel lisati NaBH_4 (71,2 mg; 1,88 mmol) lahus 5,5 mL etanoolis ja segul lasti jahtuda toatemperatuurini. Jahtumise käigus tekkisid kollased kristallid, mis eraldati filtreerimisega (260 mg).

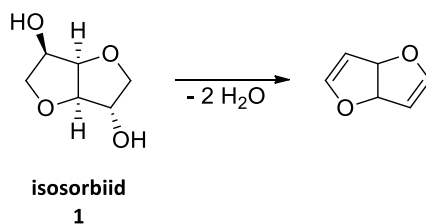
3.3.5.2. $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ kapseldamine heksagonaalsesse mesopoorssesse ränisse, $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ -HMS süntees

Heksadetsüülamiin (1,024 g; 4,24 mmol) lahustati vesi-etanool 1 : 1 segus (16,6 mL) ja lisati $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (100,1 mg; 0,11 mmol). Seejärel lisati tilkhaaval tetraetüül ortosilikaat (3,5 mL; 15,56 mmol) ja reaktsioonil lasti toimuda 1 h toatemperatuuril, misjärel lasti segul 18 h seista. Kahvatukollane sade $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ -HMS filtreeriti ja pesti vesi-etanool 1 : 1 seguga. Umbes 1/3 saadud produktist kaltsineeriti õhu käes 300 °C juures 1 h jooksul. Ülejäänud 2/3 produktist kaltsineeriti õhu käes 300 °C juures 4 h jooksul.

Hüdroformüleerimisi teostati nii kandjale seostamata $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ kui ka kaltsineerimata/eri aja jooksul kaltsineeritud $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ -HMS-ga, tulemused on toodud skeemil 24 ja lisade osas tabelis 8. Kontrollimaks sünteesitud katalüsaatori toimivust teostati veel hüdroformüleerimiskatsed kaltsineeritud $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ -HMS ja 1 h kaltsineeritud $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ -HMS juuresolekul 1-dodetseeniga toluenis tingimustel 80 °C, CO/H_2 30 bar ja 21 h järel oli mõlemas ^1H NMR spektris näha aldehüüdide olemasolu. [88]

3.3.6. Isosorbiidist dialkeeni süntees

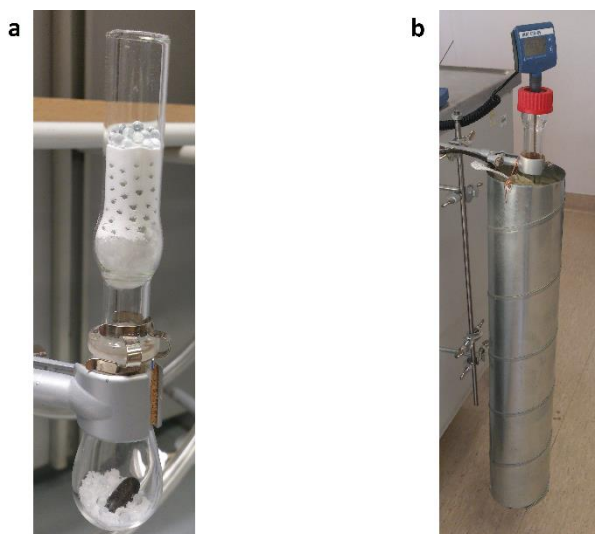
Lähtudes 1956. aasta patendis kirjeldatud aparatuurile ja teostatud katsetele, püüti sünteesida isosorbiidist vee eraldamise kaudu dialkeen (skeem 15), et isosorbiidi struktuuri oleks võimalik luua korraga kaks uut süsinik-süsinik sidet hüdroformüleerimise meetodil [89].



Skeem 15: Isosorbiidist dialkeeni saamine. [89]

Esmalt kuumutati isosorbiidiga täidetud kolbi, mille peale oli asetatud klaaskuulidega ja Al_2O_3 pulbriga täidetud kolonn (joonis 8, **a**), Parr reaktoris argooni keskkonnas $350\text{ }^\circ\text{C}$ -ni ja hoiti sel temperatuuril 1–3 h. Eeldati, et isosorbiidi aurustumisel see liigub läbi kolonni ülespoole ja kuumuse toimeel eraldub vesi. Antud katse ebaõnnestus. Sarnane katse viidi läbi ka isosorbiidi diatsetaadiga, kuid see ei andnud samuti tulemusena soovitud dialkeeni.

Lisaks prooviti dialkeeni sünteesida mikrolainesüntesaatoris. Antud katse puhul kaaluti viaali ainult isosorbiid ja kuumutati seejärel süsteemi N_2 keskkonnas mikrolainesüntesaatoris $300\text{ }^\circ\text{C}$ -ni 30 min vältel. Soovitud tulemust ka see katse ei andnud. Mikrolainesüntesaatori katse viidi läbi ka isosorbiidi diatsetaadiga, kuid see samuti ei andnud soovitud dialkeeni.



Joonis 8: Väikesem (**a**) ja suurem (**b**) aparatuur isosorbiidi dialkeeni sünteesiks.

Järgnevalt pandi kokku suurem aparatuur, mis koosnes suure eripindalaga Al_2O_3 graanulitega täidetud klaaskolonnist, mida omakorda ümbritses kuumutuslint (joonis 8, **b**). Vastav aparatuur seati üles võimalikult patendis kirjeldatud süsteemi sarnaselt, vaid läbiva gaasivoolu tagas N_2 asemel argoon. Süsteem kuumutati $400\text{ }^\circ\text{C}$ -ni, misjärel süstiti kolonni eelnevalt vedelasse olekusse sulatatud isosorbiid. Eeldati, et kui vedel isosorbiid läbib kuuma toru, siis eraldub kuumuse toimeel vesi ning kolonni alumisest otsast väljub dialkeen. Kahjuks oodatud dialkeeni vastav katse ka suurema aparatuuriga ei andnud.

4. TULEMUSED JA ARUTELU

Käesolevas uurimistöös sünteesiti isosorbiidi epoksü- ja metakrülaad derivaatidest vastavad homopolümeerid ning epoksiididest ka plokk-kopolümeerid polüetüleenoksiidiga. Sünteesitud polümeere uuriti NMR-ga, viidi läbi termogravimeetrilised analüüsid TGA ja DSC-ga, võimalusel määrati polümeeride molekulmass SEC-ga. TGA graafikutelt sai teada temperatuuri, millest alates vastav polümeer hakkas degradeeruma, ehk tulemusena oli võimalik paika panna maksimum temperatuur, milleni saab DSC analüüsi teostada ilma, et uuritav polümeer laguneks.

Bakalaureusetöö jätkuna sooritati mitmeid hüdroformüleerimiskatseid isosorbiidi ja isomanniidi alkeenderivaatidega, seejuures oli eesmärgiks saada võimalikult kõrge regio- ja diastereoselektiivsusega aldehüüdid isoheksiidide C5 ja C6 positsioonidesse, kasutades selleks erinevaid katalüsaator-ligand kombinatsioone. Käesolevas töös on kajastatud ainult neid tulemusi, mis saavutati magistritöö käigus.

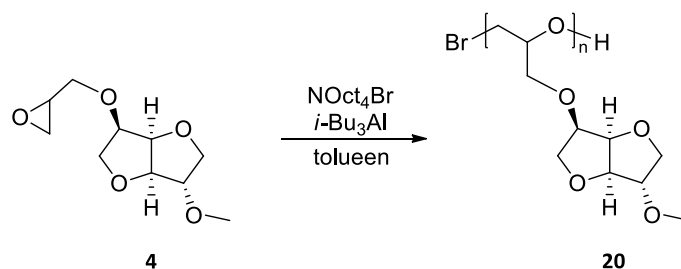
Kaugema sihina nähakse tulevikus vastavate aldehüüdide või nende derivaatide polümeriseerimist. Lisaks demonstreeriti saadud aldehüüdide redutseerimist alkoholideks, et tagada nende stabiilsus. Veel viidi läbi hüdroformüleerimist suuremal skaalal, et võimaldada võrdlust tavaskaalas läbi viidud katsete tulemustega.

Kuna siiani sisaldasid isosorbiidi ja isomanniidi alkeenderivaadid ainult ühte kaksiksidet, siis püüti isosorbiidist sünteesida dialkeeni, mis kahjuks ebaõnnestus. Näidati küll topelt-hüdroformüleerimise võimalikkust, kuid kasutatud lähenemine andis lõpp-produktina isomeeride segu ning sisaldas õige mitut sünteesietappi. Seega ei saa seda sünteesimeetodit pidada heaks lahenduseks preparatiivsetes rakendustes.

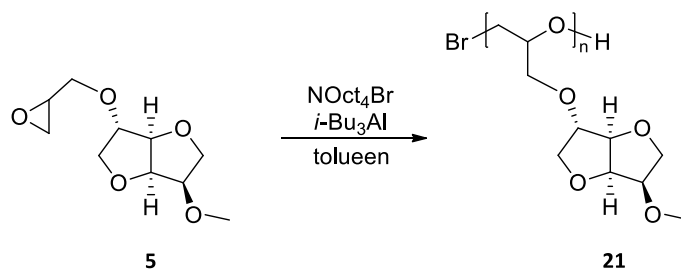
4.1. POLÜMEERID ISOSORBIIDI EPOKSÜDERIVAATIDEST

Isosorbiidi epoksüderivaate **4** ja **5** otsustati polümeriseerida anioonse ringi-avava polümerisatsiooniga, kasutades initsiaatoriks NOct₄Br-i ja aktivaatoriks *i*-Bu₃Al-i (skeemid 16 ja 17). Tabelis 2 on toodud antud polümeriseerimiste reaktsioonitingimused ja saadud tulemused.

Lisaks viidi samade monomeeridega läbi ka plokk-kopolümeerisatsioonid polüetüleenoksiidiga (skeemid 18 ja 19), mille tulemused on toodud tabelis 3.



Skeem 16: Monomeeri **4** ringi-avav anioonne polümeerisatsioon homopolümeeriks **20**.



Skeem 17: Monomeeri **5** ringi-avav anioonne polümeerisatsioon homopolümeeriks **21**.

Tabel 2: Isosorbiidi epoksüderivaatide **4** ja **5** polümeriseerimine.

Nr	Monomeer ^c	Initsiaator NOct ₄ Br (mol%)	Aktivaator i-Bu ₃ Al (mol%)	Temp.	Aeg (h)	Teoreetiline M _n (g/mol) ^b	DSC tulemused, T _g	SEC tulemused ^c		Monomeeri konversioon ^d
								M _n (g/mol)	PDI (M _w /M _n)	
1	4	0,3	2,4	-78 °C → t.t.	120	68 800	4,4 °C	10 000	1,28	100%
2	4	0,3	4,9	-78 °C → t.t.	72	69 000	-9,2 °C, 7,1 °C	8 700	2,30	96%
3	4	0,3	1,6	-78 °C → t.t.	48	69 000	12 °C	33 700	1,62	100%
4	4	0,16	1,6	-78 °C → 0 °C → t.t.	7 +16	138 000	-9,8 °C	20 000	2,50	100% ^e
5 ^f	5	0,3	1,6	-78 °C → t.t.	24	69 000	m.m.	m.m.		31%
6.a	5	0,3	1,6	-78 °C → t.t.	25	69 000	m.m.	m.m.		28%
6.b ^g	5 + 6.a produkt	+0,3	+1,6	0 °C → 50 °C	24		4,8 °C	6 100	1,40	100%

a – monomeeri hulk arvestatud kui 100 mol%.

b – arvutatud kui $M_{\text{teoreetiline}} = n_{\text{monomeer}}/n_{\text{initsiaator}} \cdot M_{\text{monomeer}}$

c – SEC analüüsiks kasutati PEO standardeid ($M_w = 4\,250$ ja $100\,900$ g/mol).

d – määratud ¹H NMR spektri järgi.

e – ¹H NMR spekter näitas 100%-list monomeeri konversiooni juba enne reaktsioonisegu toatemperatuurile toomist.

f – Antud produkti puhul esinesid väga väikesed polümeeripiigid ¹H NMR spektris, mistõttu edasisi analüüse (TGA, DSC, SEC) ei teostatud.

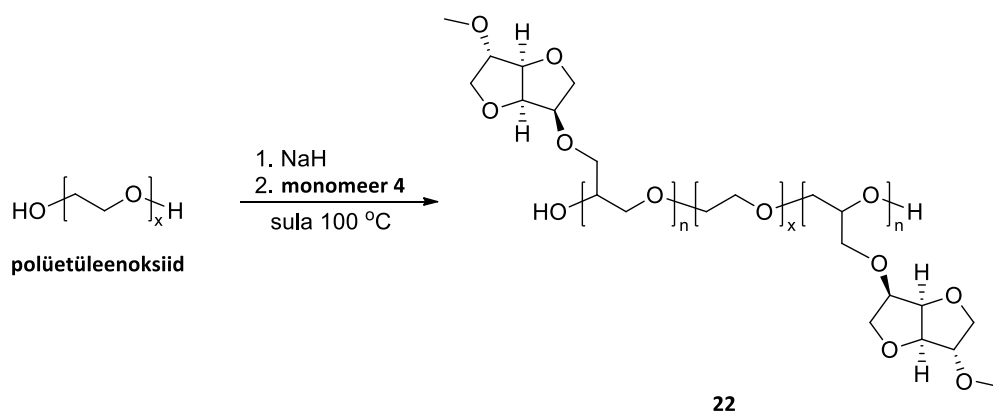
g – reaktsioonisegu alandati esialgu 0 °C-ni, et lisada initsiaator ja aktivaator.

Monomeeri **4** homopolümerisatsioonil toimus kogu lähteaine konversioon (tabel 2 sisendid 1, 3 ja 4). Olenevalt kasutatud tingimustest saadi üsna erineva molekulmassiga polümeere, kuid siiski jäi see arvatud teoreetilisele molekulmassile alla. Ka polümeriseerimine 0 °C ei toonud kaasa molekulmassi tõusu (tabel 2 sisend 4). Kõrgeimaks molekulmassiks saadi monomeeri **4** polümeriseerimisel üle 30 000 g/mol (tabel 2 sisend 4), mis on juba väga hea tulemus ja annab lootust edasisel parameetrite optimeerimisel veelgi suurema molekulmassi saamiseks.

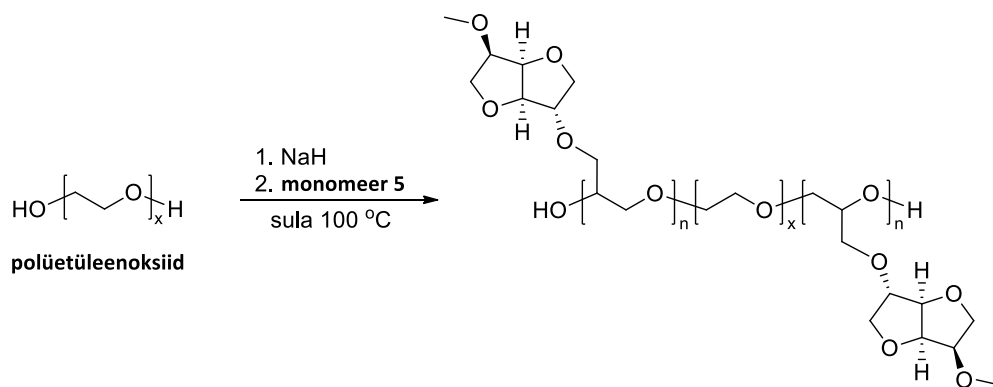
PDI väärtus osutus polümeeri **20** korral küllaltki kõrgeks, seega molekulmassijaotus ei ole polümeeris ühtlane ehk eri molekulmassiga fraktsioone esineb palju. Ka T_g väärtused varieerusid monomeerist **4** sünteesitud homopolümeeride puhul, mis samuti näitab polümeerifraktsioonide ebaühtlust ja võib viidata ka polümerisatsioonil toimuvatele kõrvalreaktsioonidele. Lisaks võis tabeli 2 sisend 2 vastava polümeeri puhul märgata DSC spektris kahte erinevat T_g väärtust (lisade osas graafik 5). Võib veel märgata, et nii monomeerist **4** kui ka **5** sünteesitud polümeeri T_g väärtus on ~4 °C, kui vastavate polümeeride molekulmassid on lähedased (tabel 2 sisendid 1 ja 6.b). Need tulemused viitavad, et vastavatest isomeeridest sünteesitud polümeerid ei osutugi väga erinevateks.

Monomeeri **5** polümeriseerimine samal viisil osutus aga keerulisemaks, kuna polümerisatsioon ei toimunud toatemperatuuril ja reaktsioonisegu tuli kuumutada (tabel 2 sisendid 6.a ja 6.b). Erinevad tingimused polümerisatsioonide toimumiseks võivadki olla põhjustatud monomeeride **4** ja **5** isomeersusest. Saadud homopolümeeri **21** molekulmass jäi küll madalaks, ent PDI väärtus oli see-eest küllaltki väike, järelikult molekulmassijaotus ühtlasem (tabel 2 sisend 6.b).

Järgnevalt prooviti samade monomeeride **4** ja **5** plokk-kopolümerisatsioone PEO-ga.



Skeem 18: Monomeeri **4** ringi-avav anioonne plokk-kopolümerisatsioon PEO-ga polümeeriks **22**.



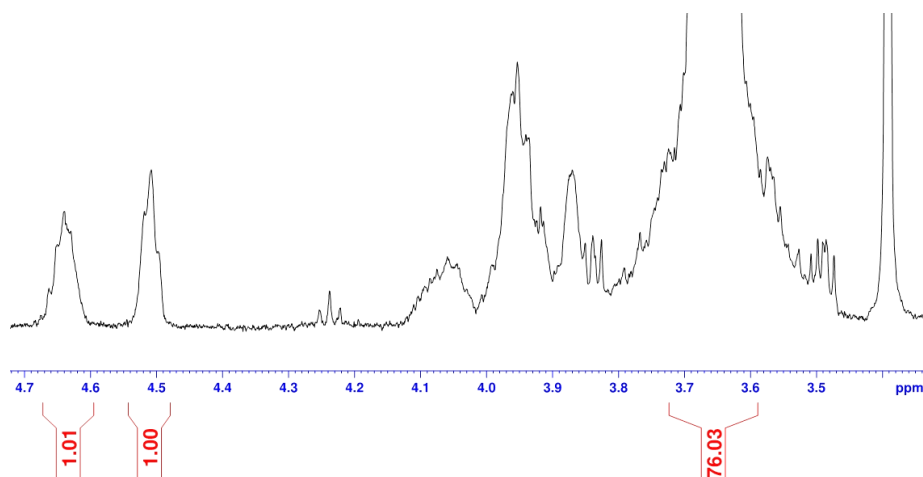
Skeem 19: Monomeeri **5** ringi-avav anioonne plokk-kopolümeerisatsioon PEO-ga polümeeriks **23**.

Tabel 3: Isosorbiidi epoksüderivaatide **4** ja **5** plokk-kopolümeerisatsioon polüetüleenoksiidiga.

Nr	Monomeer		Teoreetiline monomeeri osa kopolümeeris	Aktivaator NaH (mg)	PEO		Aeg (h)	Suhe ¹ H NMR spektris ^a (monomeer : PEO)		SEC tulemused ^b	
	tähis	m (mg)			M _n (g/mol)	m (g)		eeldatud	tegelikkus	M _n (g/mol)	PDI (M _w /M _n)
1	4	500	30%	9,4	3 000	1,2	48	1 : 46	1 : 76	m.m.	
2	4	440	30%	5,4	3 000	1,1	72	1 : 46	1 : 76	5 300	1,07
3	4	500	50%	2,0	6 000	0,5	72	1 : 19	1 : 116	9 600	1,14
4	5	500	30%	9,4	3 000	1,1	48	1 : 44	1 : 84	5 200	1,08
5	5	500	50%	2,0	6 000	0,5	24	1 : 19	1 : 46	12 800	1,07

a – joonisel 9 on näidatud, kuidas on suhet polümeriseeritud monomeeri osa ja kopolümeeris oleva PEO osa võrreldud.

b – SEC analüüsiks kasutati PEO standardeid (M_w = 4 250 ja 100 900 g/mol).



Joonis 9: Polümeriseeritud monomeeri osa ja kopolümeeris oleva PEO osa võrdlus (tabel 3 sisend 2). 4,64 ppm ja 4,51 ppm juures olevad piigid vastavad polümeriseeritud monomeeris olevatele prootonitele, mõlema piigi all on 1 prooton. 3,72–3,58 ppm regioonis olev suur piik vastab PEO osale plokk-kopolümeeris, selle piigi all on 4 prootonit.

Nii monomeeri **4** kui ka **5** plokk-kopolümeerisatsioonis PEO-ga saadi küllaltki kõrged molekulaarmassi väärtused, kõrgeim neist 12 800 g/mol (tabel 3 sisend 5). PDI väärtused olid madalad, jäädes alla 1,5, seega molekulmassi jaotus oli küllaltki ühtlane. Probleemiks osutus

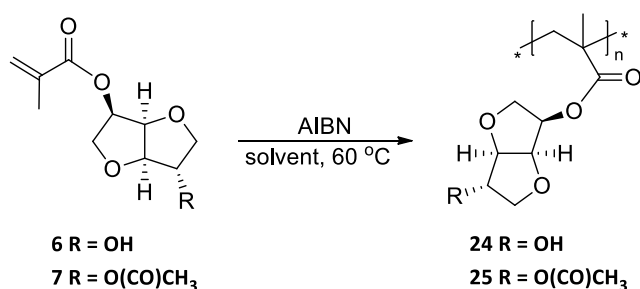
monomeeri osakaal tekkinud plokk-kopolümeeris, kuna ^1H NMR spektri järgi jäi see oodatust madalamaks. Põhjus võib seisneda kõrvalreaktsioonides.

T_g väärtust antud polümeeridele määrata ei saanud, kuna DSC spektril oli näha ainult PEO-le vastavat T_g väärtust (lisade osas toodud näitena graafik 7).

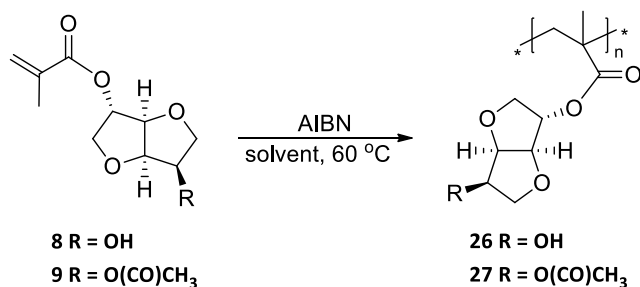
Isosorbiidi derivaatidest **4** ja **5**, milles esineb üks epoksürühm, sünteesitud polümeere pole varem teadukirjanduses kajastatud, mistõttu on need väga huvipakkuvaks materjaliks biopolümeeride vallas. Samuti polümeriseeriti monomeerid **4** ja **5** koos PEO-ga vastavateks plokk-kopolümeerideks, mis omakorda näitab nende isosorbiidi derivaatide erinevaid rakendusvõimalusi polümeeride struktuuris.

4.2. POLÜMEERID ISOSORBIIDI METAKRÜLAATDERIVAATIDEST

Isosorbiidi metakrülaatderivaate **6**, **7**, **8** ja **9** polümeriseeriti AIBN abil radikaalmehhanismiga (skeemid 20 ja 21). Metakrülaadid on üldiselt küllaltki ebastabiilsed ühendid, kuna võivad iseeneslikult polümeriseeruda. Ka antud töös kasutatud monomeeride, eriti just *ekso*-metakrülaatide **8** ja **9** puhul seda nähtust ka täheldati ja ilma lahustita olekus muutusid antud ühendid klombiks. Probleemi lahendusena hoiustati metakrülaate **7**, **8** ja **9** EtOAc-s. Ennetusabinõuna lisati igale metakrülaadile ka stabilisaatorit (hüdrokinoon), mis enne polümeeri sünteesi filtreerimisega eemaldati.



Skeem 20: Monomeeride **6** ja **7** radikaalne polümerisatsioon vastavateks polümeerideks **24** ja **25**.



Skeem 21: Monomeeride **8** ja **9** radikaalne polümerisatsioon vastavateks polümeerideks **26** ja **27**.

Tabel 4: Isosorbiidi metakrülaad derivaatide **6**, **7**, **8** ja **9** polümeriseerimine.

Nr	Monomeer		Initsiaator AIBN (mg)	Solvent	Aeg (h)	Eesmärk M _n (g/mol)	DSC tulemused, T _g	SEC tulemused ^a	
	tähis	m (mg)						M _n (g/mol)	PDI (M _w /M _n)
1 ^b	6	510	0,9	tolueen	72	100 000	m.m.	m.m.	
2 ^b	6	510	0,7	DMSO	24	100 000	146,3 °C	m.m.	
3	7	500	0,9	EtOAc	67	100 000	129,5 °C	120 400	1,9
4 ^b	8	500	0,8	DMSO	72	100 000	151,5 °C	m.m.	
5 ^c	9	200	0,4	EtOAc	88	100 000	123,7 °C	m.m.	

^a – SEC analüüsiks kasutati PEO standardeid (M_w = 4 250 ja 100 900 g/mol).

^b – vastavate polümeeride jaoks ei olnud võimalik SEC analüüsi teostada, kuna need polümeerid ei lahustu kloroformis.

^c – vastava polümeeri **27** jaoks ei olnud võimalik SEC analüüsi teostada, kuna polümeer lahustus kloroformis vaid osaliselt, põhjuseks võib olla polümeeri osaline geelistumine.

Hüdrosüülrühma sisaldavatest monomeeridest **6** ja **8** tekkinud polümeerid ei lahustunud esialgu katseks valitud lahustis – tolueenis (tabel 4 sisend 1), vaatamata sellele, et monomeerid ise lahustusid mitmes erinevas tavapärasel lahustis. Vastavate polümeeride **24** ja **26** jaoks osutus sobivaks DMSO, milles polümeriseerimised toimusid sujuvamalt ja polümeeri geelistumist ei toimunud (tabel 4 sisendid 2 ja 4). Kahjuks aga vastavate polümeeride molekulmassi SEC-ga määrata ei olnud võimalik, sest SEC süsteem töötas kloroformi baasil. Seevastu DSC tulemused kahe erineva isomeeri **6** ja **8** polümeriseerimisel olid lähedased, mida oli ka isomeersetest monomeeridest sünteesitud polümeeride puhul oodata.

Atsetaatrühma sisaldavatest metakrülaatidest **7** ja **9** sünteesitud polümeeridele polnud lahustid valitud probleemiks ja seega polümerisatsioonideks kasutati EtOAc-i, milles neid monomeere eelnevalt hoiustati (tabel 4 sisendid 3 ja 5). Monomeerist **7** sünteesitud polümeerile **25** oli võimalik mõõta molekulmass, mis osutus oodatust isegi kõrgemaks ning ka PDI väärtuse võib lugeda rahuldavaks (tabel 4 sisend 3). Sünteesitud polümeeride **25** ja **27** T_g väärtused on lähedased kirjanduses kajastatud vastavatele suurustele (tabel 4 sisendid 3 ja 5) [53].

Uurimistöö käigus näidati metakrülaatide **6** ja **8** polümeriseerimist, mida varasemalt ei ole kirjanduses kajastatud. Edasise tööna on vajalik monomeeri **9** korduspolümerisatsioon, et uuesti SEC-ga mõõta vastava polümeeri **27** molekulmass. Järgnevalt saaks polümeeride **24** ja **26** molekulmassi viskoossuse alusel hinnata, võrreldes neid vastavate atsetaatrühma sisaldavate polümeeridega **25** ja **27**.

4.3. ISOHEKSIIDI ALKEENDERIVAATIDE

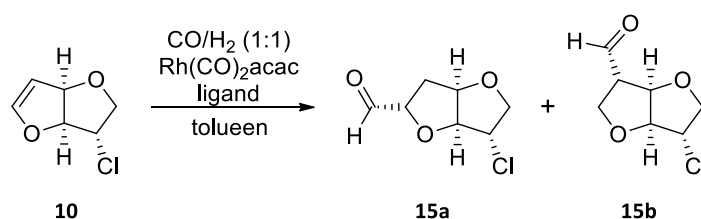
HÜDROFORMÜLEERIMINE

Uurimistöös teostatud hüdroformüleerimiste eesmärgiks oli luua uus süsinik-süsinik side isoheksiidi struktuuri C5 ja/või C6 positsiooni. Kuna praegused sekundaarsed alkoholrühmad isoheksiidide struktuuris on küllaltki vähereaktiivsed, siis uue süsiniku lisamine võimaldab saada vastavaid primaarseid alkohole, mis peaksid olema palju reageerimisvõimelisemad. Nende ühenditega pole hüdroformüleerimist teaduskirjanduses varasemalt kajastatud ja samuti pole isoheksiide selektiivselt positsiooni C6 kaudu derivatiseeritud. Vastava reaktsioonitüübi teostamiseks on aga vajalik kaksikside, mistõttu sünteesiti eelnevalt isomanniidist üks alkeenderivaat **10** ja isosorbiidist neli erinevat O-kaitstud alkeeni **11**, **12**, **13** ja **14**.

Hüdroformüleerimiste läbiviimiseks kasutati roodiumi eelkatalüsaatoreid $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ ja $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ (lisade osas joonis 10). Kuna viimane neist ei andnud häid tulemusi, kasutati töö hilisemas järgus peamiselt $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ -i. Lisaks sünteesiti ise üks katalüsaator $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$, mis pandi heksagonaalse räni kandjale, $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3\text{-HMS}$.

Ligande kasutati hüdroformüleerimiskatsetes mitmeid erinevaid, kõik need on toodud antud töö autori artiklis [85]. Käesolev töö kõiki hüdroformüleerimiskatseid ei kajasta, mistõttu ligandidest on esindatud mõningad ja need on kujutatud lisade osas joonisel 11. Võrreldes bakalaureusetööga lisandusid katsete läbiviimiseks järgnevad ligandid: (*S,S,S*)-DiazaPhos-PPE, (*S,S*)-Ph-BPE, (*S,S',R,R'*)-Tangphos, (*R,R*)-Chiraphite, (*R,S*)-BINAPHOS ja (*R,R*)-BINAPHOS, millest viimased kaks on sünteesitud Ilme Liblika poolt [90,91]. Ligandide valik on tehtud kirjanduse põhjal, samuti oli oluliseks aspektiks ligandide kommertsiaalne kättesaadavus ja/või sünteesi lihtsus.

4.3.1. Isomanniidi alkeenderivaadi hüdroformüleerimine



Skeem 22: Alkeeni **10** hüdroformüleerimine aldehüdideks **15a/b**.

Tabel 5: Isomanniidist sünteesitud alkeeni **10** hüdroformüleerimine sünteesgaasiga.

Lähteaine		Reaktsiooni tingimused				Tulemused			
Nr	Alkeen	Ligand	T (°C)	Rõhk (bar)	Aeg (h)	Produkt	Regioselektiivsus (a : b) ^a	Konversioon (%)	Saagis (a+b) (%)
1	10	–	60	20	14	15a/b	m.m.	m.m.	lähteaine 10
2	10	P(ODBP) ₃	60	40	12	15a/b	1 : 2	83	74
3	10	P(ODBP) ₃	60	10	2	15a/b	2 : 1	>99	65
4	10	P(ODBP) ₃	80	10	2	15a/b	4 : 1	>99	93 ^b
5	10	(<i>S,S</i>)-Ph-BPE	80	10	2	15a/b	1 : 8	73	24
6	10	(<i>S,S</i>)-Ph-BPE	80	40	4	15a/b	1 : 26	75	35 ^b
7	10^c	(<i>S,S</i>)-Ph-BPE	80	30	5	15a/b	1 : 46	70	47 ^b
8	10	(<i>R,R</i>)-Ph-BPE	80	30	5	15a/b	1 : 1,1	89	86
9	10	(<i>S,S,S</i>)-DiazaPhos-PPE	80	40	4	15a/b	1 : 1,6	>99	60
10	10	(<i>R,R</i>)-Chiraphite	50	30	4	15a/b	4,3 : 1	71	15 ^b
11	10	(<i>S,S',R,R'</i>)-Tangphos	80	10	4	15a/b	m.m.	m.m.	–
12	10	(<i>R,S</i>)-BINAPHOS	80	10	4	15a/b	segu ^d	m.m.	40 ^b
13	10	(<i>R,R</i>)-BINAPHOS	80	10	4	15a/b	segu ^d	m.m.	36 ^b

a – aldehüüdide regioselektiivsus (a : b) on määratud puhastamata reaktsioonisegu ¹H NMR spektri abil.

b – saagis on määratud puhastamata reaktsioonisegu ¹H NMR spektrist standardi (tetrametüülsilaani) suhtes.

c – suurem skaala, alkeeni ~0,8 g.

d – kolme või enama isomeerse aldehüüdi segu (regioisomeerid koos vähemalt ühe diastereomeeriga).

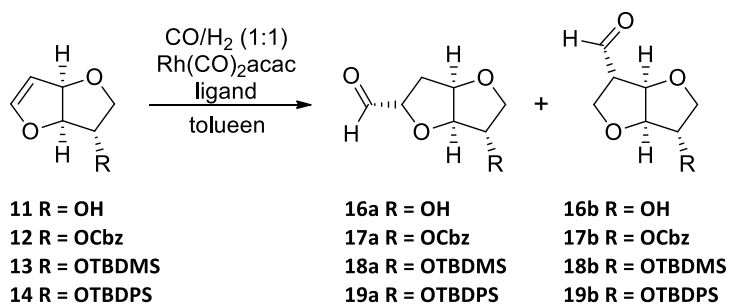
Isomanniidse alkeeni **10** hüdroformüleerimisel ainult katalüsaatoriga Rh(CO)₂acac, ilma ligandita tingimustel 60 °C, 20 bar, 14 h, aldehüüdi üldse ei tekkinudki (tabel 5 sisend 1). Seevastu ligandiga P(ODBP)₃ 20 bar võrra kõrgemal rõhul tekkis 74% saagisega aldehüüdide **15a/b** segu suhtega 1 : 2 (tabel 5 sisend 2). Vähendades rõhku 10 bar-ni ja aega 2 tunnini, muutus aga aldehüüdide suhe vastupidiseks, 2 : 1 (tabel 5 sisend 3). Temperatuuri tõstmisel 80 °C-ni oli tekkiv aldehüüd C6 positsiooni suhtes juba 4 : 1 vahekorras eelistatud (tabel 5 sisend 4).

Ligandiga (*S,S*)-Ph-BPE oli märgata veelgi paremat regioselektiivsust, seda aga aldehüüdi **15b** kasuks (tabel 5 sisendid 5–7). Parim regioselektiivsus 1 : 46 saavutati ligandiga (*S,S*)-Ph-BPE tingimustel 80 °C, 30 bar, 5 h, seejuures saagis jäi mõõdukaks (tabel 5 sisend 7). Isomeerse ligandiga (*R,R*)-Ph-BPE ei olnud hüdroformüleerimised üldse nii edukad, kuna regioselektiivsus jäi väga madalaks (tabel 5 sisend 8).

Aldehüüdide **15a/b** regioselektiivsus ligandi (*S,S,S*)-DiazaPhos-PPE kasutamisel jäi samuti madalaks, lisaks oli saagis 60% (tabel 5 sisend 9). Ligand (*R,R*)-Chiraphite andis tulemusena aga parima regioselektiivsuse aldehüüdi **15a** kasuks, 4,3 : 1, ka konversioon oli kõrge, kuid see-eest saagi jäi väga tagasihoidlikuks (tabel 5 sisend 10).

Alkeeni **10** hüdroformüleerimisel ligandiga (*S,S',R,R'*)-Tangphos polnud aldehüüdide teket ¹H NMR spektris näha (tabel 5 sisend 11). Mõlemad BINAPHOS ligandid tingimustel 80 °C, 10 bar ja 4 h soosisid aga rohkem kui ainult kahe aldehüüdi teket mõõduka saagisega (tabel 5 sisendid 12 ja 13).

4.3.2. Isosorbiidi alkeenderivaatide hüdroformüleerimine



Skeem 23: Alkeenide **11**, **12**, **13** ja **14** hüdroformüleerimine vastavateks aldehüüdideks **16a/b**, **17a/b**, **18a/b** ja **19a/b**.

Osade hüdroformüleerimiste puhul kaaluti eelkatalüsaator ja ligand argooniga täidetud kuivkapis, kuid kuna antud katsete tulemused erinesid vaid vähesel määral nende katsete tulemustest, mille puhul vastavad reagentid kaaluti õhu käes (tabel 6, sisendid 16 ja 17), siis otsustati aja kokkuhoiu eesmärgil edaspidi kaaluda reagente tavatingimustes.

Alkeeni **11** hüdroformüleerimisel ligandi P(ODBP)₃ ja katalüsaatoriga Rh(CO)₂acac jäid erinevatel reaktsioonitingimustel saagised väga madalaks (tabel 6, sisendid 1, 2 ja 3), sama märgati ka ligandi (*R,R*)-Ph-BPE puhul (tabel 6, sisend 4). Kuna alkeen **11** kippus hüdroformüleerimiste käigus lagunema, siis otsustati vaba hüdroksüülrühm kaitsta erinevate kaitsegruppidega ning sünteesiti alkeenid **12**, **13** ja **14**.

Tabel 6: Isosorbiidist sünteesitud alkeenide **11**, **12**, **13** ja **14** hüdroformüleerimine sünteesgaasiga.

Lähteaine		Reaktsiooni tingimused				Tulemused			
Nr	Alkeen	Ligand	T (°C)	Rõhk (bar)	Aeg (h)	Produkt	Regio-selektiivsus (a : b) ^a	Konversioon (%)	Saagis (a+b) (%)
1	11	P(ODBP) ₃	60	40	16	16a/b	1 : 2	50	12
2	11	P(ODBP) ₃	60	40	2	16a/b	1 : 1,6	99	30
3	11	P(ODBP) ₃	80	10	2	16a/b	m.m.	>80	<10
4	11	(<i>R,R</i>)-Ph-BPE	60	40	2	16a/b	m.m.	<5	jäljed, enamus lähteaine 11
5	12	P(ODBP) ₃	80	10	2	17a/b	3,5 : 1	m.m.	90
6	12	(<i>S,S</i>)-Ph-BPE	80	10	2	17a/b	1 : 13	m.m.	30 ^b
7	12^c	(<i>S,S</i>)-Ph-BPE	80	10	2	17a/b	1 : 20	40	38 ^b
8	12^c	(<i>S,S</i>)-Ph-BPE	80	10	2,75	17a/b	1 : 17,3	70	68 ^b
9	12	(<i>R,R</i>)-Ph-BPE	80	40	4	17a/b	1 : 1,2	>99	98
10	12	(<i>S,S,S</i>)-DiazaPhos-PPE	80	10	2	17a/b	1 : 2	60	54
11	12	(<i>R,R</i>)-Chiraphite	80	10	2	17a/b	2 : 1	m.m.	48 ^b
12	12	(<i>S,S',R,R'</i>)-Tangphos	80	10	2	17a/b	m.m.	m.m.	9 ^b
13	12	(<i>R,S</i>)-BINAPHOS	80	10	4	17a/b	1 : 2,7	66	38 ^b
14	12	(<i>R,R</i>)-BINAPHOS	80	10	4	17a/b	1 : 2	60	59 ^b
15	13	P(ODBP) ₃	80	10	4	18a/b	3,7 : 1	m.m.	86
16	14	P(ODBP) ₃	80	10	2	19a/b	4 : 1	>99	>99 ^b
17	14^d	P(ODBP) ₃	80	10	2	19a/b	3,8 : 1	m.m.	>99 ^b
18	14	(<i>S,S</i>)-Ph-BPE	80	10	2	19a/b	>1 : 20 (d.s. 7 : 1) ^e	85	70 ^b
19	14	(<i>R,R</i>)-Ph-BPE	60	40	19	19a/b	1,3 : 1	<5	jäljed, enamus lähteaine 14
20	14	(<i>S,S,S</i>)-DiazaPhos-PPE	80	10	2	19a/b	1,9 : 1	76	75 ^b
21	14	(<i>R,R</i>)-Chiraphite	80	10	2	19a/b	1,2 : 1	51	21 ^b
22	14	(<i>R,R</i>)-BINAPHOS	80	10	4	19a/b	1,3 : 1	51	35 ^b

a – aldehüdide regioselectiivsus (a : b) on määratud puhastamata reaktsioonisegu ¹H NMR spektri abil.

b – saagis on määratud puhastamata reaktsioonisegu ¹H NMR spektrist standardi (tetrametüülsilaani) suhtes.

c – suurem skaala, alkeeni ~1 g.

d – eelkatalüsaator ja ligand kaaluti kuivkapis.

e – ¹H NMR spektris näha ainult ühte regioisomeeri **19b**, kuid see on 7 : 1 suhtega diastereomeeride *ekso/endo* segu.

Alkeeni **12** hüdroformüleerimisel ligandiga P(ODBP)₃ tingimustel 80 °C, 10 bar ja 2 h saavutati regioselectiivsus 3,5 : 1 väga kõrge saagisega (90%, tabel 6, sisend 5). Samadel

tingimustel ligandi (*S,S*)-Ph-BPE juuresolekul saadi veelgi parem aldehyüdide **17a/b** suhe, ent sel juhul oli see aldehyüdi **17b** kasuks, saagis oli mõõdukas (tabel 6 sisendid 6 ja 7). Isomeerse ligandiga (*R,R*)-Ph-BPE hüdroformüleerimisel oli saagis küll kõrgem, kuid regioisomeerne suhe taaskord madalam (tabel 6 sisend 9). Nii ligandiga (*S,S,S*)-DiazaPhos-PPE kui ka (*R,R*)-Chiraphite alkeeni **12** hüdroformüleerimisel osutus saagis keskmiseks, kuid aldehyüdide **17a/b** suhe oli vastavalt 1 : 2 ja 2 : 1 (tabel 6 sisendid 10 ja 11). (*S,S'*,*R,R'*)-Tangphos ligandiga katses võis näha ainult jälgi aldehyüdidest. Mõlemad BINAPHOS ligandid andsid alkeeni **12** hüdroformüleerimisel sarnase regioselektiivsusega aldehyüdide produkti, ent saagis oli (*R,R*)-BINAPHOS puhul kõrgem (tabel 6 sisendid 12 ja 13).

Hüdroformüleerides alkeeni **14** tingimustel 80 °C, 10 bar ja 2 h saavutati väga hea aldehyüdide selektiivsus 4 : 1, sealjuures saagis oli peaaegu, et kvantitatiivne (tabel 6 sisend 16). Võrdväärse tulemuse andis ka alkeen **13** (tabel 6 sisend 15), siin võib märgata küllaltki sarnase kaitsegrupiga ühendite samalaadset käitumist hüdroformüleermisreaktsioonides. Samadel tingimustel ligandiga (*S,S*)-Ph-BPE hüdroformüleerides tekkis aga rohkem just aldehyüdi **19b**, siinjuures esines tegelikult segus hoopis diastereomeerid suhtega 7 : 1 (tabel 6, sisend 18). Isomeerse ligandi (*R,R*)-Ph-BPE korral oli aldehyüdide **19a/b** suhe vastupidine, 1,3 : 1 ja saagis madal (tabel 6 sisend 19).

Ligandide (*S,S,S*)-DiazaPhos-PPE, (*R,R*)-Chiraphite ja (*R,R*)-BINAPHOS rakendamisel alkeeni **14** hüdroformüleerimisel saadi enam aldehyüdi **19a**, kuid regioisomeeride suhe jäi madalaks (tabel 6 sisendid 20, 21 ja 22). Sealjuures kaks viimast ligandi andsid ka küllaltki madala saagise.

Isoheksiidi alkeenderivaatide hüdroformüleerimistel sünteesgaasiga on väga keeruline esile tõsta parimaid reaktsioonitingimusi, kuna iga substraat käitub omamoodi ja erinevad ligandid mõjutavad tulemusi väga suurel määral. Seega on kõigi vastavate alkeenderivaatide puhul kõrge regio- ja diastereoselektiivsuse saavutamiseks vajalik eelnev reaktsioonitingimuste optimeerimine.

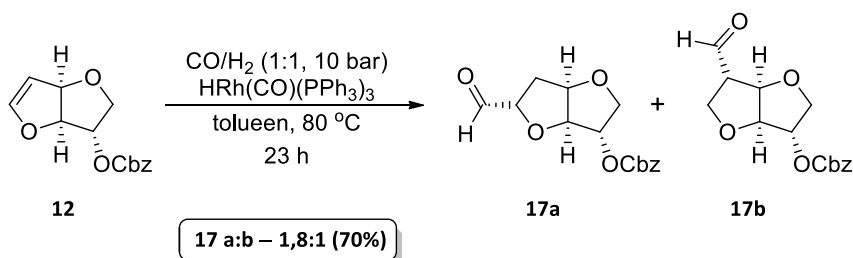
4.3.3. Hüdroformüleerimiskatsed suuremal skaalal

Suurema skaala katsed (~1 g) viidi läbi ühenditega **10** (tabel 5, sisend 7) ja **12** (tabel 6, sisendid 7 ja 8).

Ühendi **10** hüdroformüleerimisel suuremas skaalas on näha, et tekkinud aldehyüdide **15a/b** suhe on suurema skaala katse puhul isegi parem ja ka saagis on ligi 10% võrra kõrgem võrreldes tavaskaalas tehtud katsetega (tabel 5, sisendid 6 ja 7). Ühendi **12** puhul oli samuti märgata regioselectiivsuse suurenemist ning saagise kasvu (tabel 6, sisendid 6, 7 ja 8).

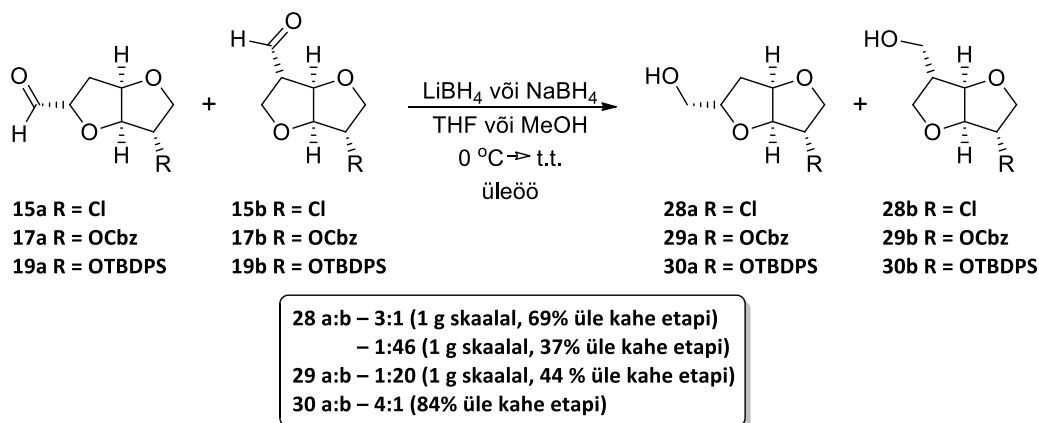
4.3.4. Hüdroformüleerimine katalüsaatori $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ eri vormidega

Tuginedes kirjandusallikatele, sünteesiti roodiumil põhinev katalüsaator $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$, mis seoti ka heksagonaalse mesopoorse räni kandjale: $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3\text{-HMS}$ [87,88]. Antud katalüsaatori ilma kandjata ja kandjal erinevalt kaltsineeritud/mitte kaltsineeritud vormidega viidi läbi hüdroformüleerimised alkeenidega **10**, **12** ja **14**. Suurepäraseid aldehyüdide regioselectiivsuse suhteid see katalüsaator kahjuks ei andud. Skeemil 24 on toodud näide parimast tulemusest antud katalüsaatoriga, mis ei olnud kandjale seotud. Kõik tulemused katalüsaatori $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ eri vormidega on toodud lisade osas tabelis 8.



Skeem 24: Alkeeni **12** hüdroformüleerimine katalüsaatoriga $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$.

4.3.5. Aldehyüdide redutseerimine alkoholideks



Skeem 25: Aldehyüdide **15a/b**, **17a/b** ja **19a/b** redutseerimine vastavateks alkoholideks **28a/b**, **29a/b** ja **30a/b**. Alkoholide saagised on määratud üle kahe etapi, mis sisaldab etappe alkeeni hüdroformüleerimine ja aldehyüdide redutseerimine.

Hilisemas töö järgus taandati aldehüüdid kohe pärast hüdroformüleerimist alkoholideks, et vältida aldühüdide isomeriseerumist ja lagunemist (skeem 25). Vastavad alkoholid võiksid olla sobivateks monomeerideks uute polümeeride sünteesimisel.

4.3.6. Topelt-hüdroformüleerimine

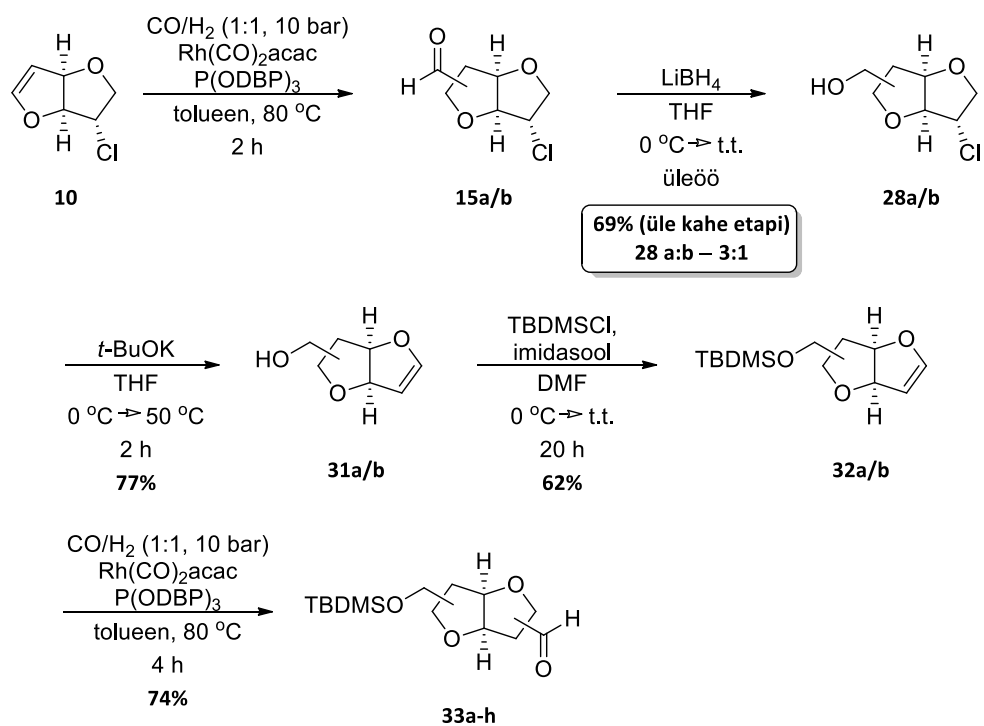
Skeemil 26 on näidatud kahe uue süsinik-süsinik sideme sisse viimist isomanniidi mõlemasse tetrahüdrofuraani struktuuriühikusse, milleks sünteesiti sobivate süsinike vahele kaksiksidemed ja edasi neid hüdroformüleeriti. Kuna kaksiksideme tekitamiseks isoheksiidides kasutati kloreerimist ja sellele järgnevat elimineerimist, siis tulenevalt isomanniidi ja isosorbiidi erinevustest, see tähendab isomanniidis asendusid kloreerimisel mõlemad hüdroksüülrühmad kloriidiga (lisade osas skeemid 27 ja 28), kasutati kahekordse hüdroformüleerimise teostamiseks isomanniidi alkeenderivaati **10**.

Esmalt viidi läbi hüdroformüleerimine tavapärase katse-eeskirja alusel, mille tulemusena tekkis aldehüüdide **15a/b** segu suhtega 3 : 1. Vastav süntees teostati uurimistöö varasemas järgus, mistõttu esimeses hüdroformüleerimise etapis ei ole kasutatud hiljem saavutatud kõrgemat aldehüüdide **15a/b** regioisomeeride suhet.

Järgnes saadud aldehüüdide **15a/b** redutseerimine alkoholiks LiBH_4 -ga tetrahüdrofuraanis, mis üle kahe etapi andis saagiseks 69%. Kaksikside tekkis pärast alkoholi **28a/b** beeta-elimineerimisest *t*-BuOK abil THF-s saagisega 77%.

Järgnevalt otsustati saadud kaksiksidet sisaldav alkohol **31a/b** kaitsta TBDMS-kaitsegrupiga, et vältida kõrvalreaktsioone hüdroksüülgrupiga hüdroformüleerimise läbiviimisel. Selleks kasutati TBDMSCl ja imidasoola DMF-s, saadi 62% saagisega ühend **32a/b**.

Teine hüdroformüleerimine ühendiga **32a/b** viidi läbi tingimustel 80 °C, CO/H_2 10 bar ja 4 h. Tulemusena saadi kaheksa isomeeri segu **33a-h** suhtega 20,39 : 8,52 : 7,53 : 7,51 : 3,61 : 3,04 : 1,97 : 1,00. Niivõrd paljude regio- ja diastereomeeride esinemise tõttu jääb antud sünteesi rakendusperspektiiv küllaltki madalaks, seega kõrge selektiivsusega topelt-hüdroformüleeritud isoheksiidi derivaatide saamiseks võiks leiduda ka sobivam sünteesitee.



Skeem 26: Kogu topelt-hüdroformüleerimise pikk sünteesitee, aldehyüdide **33a-h** saamine.

5. KOKKUVÕTE

Käesolevas uurimistöös sünteesiti nii uudseid homopolümeere kui ka plokk-kopolümeere polüetüleenoksiidiga isosorbiidi epoksüderivaatidest ja homopolümeere isosorbiidi metakrülaatmonomeeridest. Epoksüderivaatidest saadud polümeeride korral oli monomeeri konversioon täielik, ent tulevikus võiks veel optimeerida polümeeride keskmist molekulmassi. Seevastu metakrülaatmonomeeridest saadi väga suure molekulmassiga biopolümeere, mille klaasistumistemperatuurid olid samuti kõrged.

Polümeriseerimiste kõrval hüdroformüleeriti magistr töö raames isosorbiidi ja isomanniidi alkeenderivaate, mille käigus loodi uus süsinik-süsinik side isoheksiidi C5 ja C6 positsioonidesse. Parimad regioselektiivsused olid 46 : 1 isoheksiidi C5 positsiooni kasuks ja 4 : 1 positsiooni C6 puhul, seejuures tekkisid enamasti aldehüüdide *ekso*-isomeerid. Lisaks näidati antud sünteesi võimalikkus suuremal skaalal ja demonstreeriti vastavate aldehüüdide redutseerimist alkoholideks, vältimaks hüdroformüleerimisproduktide isomeriseerumist. Samal teemal ilmus uurimistöo raames ka teadusartikkel „*Hydroformylation of olefinic derivatives of isosorbide and isomannide*“ (Villo, P.; Matt, L.; Toom, L.; Liblikas, I.; Pehk, T.; Vares, L. *J. Org. Chem.* 2016, *81*, 7510–7517).

Uut süsinik-süsinik sidet sisaldavad isoheksiidsed ühendid on huvipakkuvateks monomeerlülideks, mille tulevikuperspektiivina nähakse samuti biopolümeeride valmistamist.

6. SUMMARY

Polymerization of Isosorbide Derivatives

Master's Thesis

Livia Matt

In this Master's thesis new homopolymers of isosorbide epoxy- and methacrylate derivatives and also block co-polymers of epoxides with poly(ethylene oxide) were synthesized. The conversion of epoxy monomers in the homopolymerizations was high, but in the future the molecular mass of these polymers could be further improved. On the contrary, polymers from methacrylate-monomers had very large molecular weight and also the glass transition temperature turned out to be quite high.

In addition to polymerization the hydroformylation of olefinic derivatives of isosorbide and isomannide were carried out in order to make a new carbon-carbon bond at the C5 and C6 position of the isohexide structure. The best regioselectivity towards C5 position was 46 : 1 and towards C6 position 4 : 1, in both cases *exo* diastereomers were detected. Moreover it was demonstrated that the hydroformylation can be very successfully carried out on a larger scale and to prevent the isomerization of these products, the reduction of aldehydes was executed. Also an article about this research was published: "Hydroformylation of olefinic derivatives of isosorbide and isomannide" (Villo, P.; Matt, L.; Toom, L.; Liblikas, I.; Pehk, T.; Vares, L. *J. Org. Chem.* 2016, 81, 7510–7517).

In the future the isohexide based compounds with new carbon-carbon bond could have perspective as interesting monomers for novel biopolymers.

7. KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] Mills, J. A. The stereochemistry of cyclic derivatives of carbohydrates. *Adv. Carbohydr. Chem.* **1955**, *10*, 1–53.
- [2] Fenouillot, F.; Rousseau, A.; Colomines, G.; Saint-Loup, R.; Pascault, J.-P. Polymers from renewable 1,4:3,6-dianhydrohexitols (isosorbide, isomannide and isoidide): A review. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 578–622.
- [3] Hockett, R. C.; Fletcher, H. G. J.; Sheffield, E. L.; Goepp, R. M. J. Hexitol anhydrides. The structure of isosorbide, a crystalline dianhydrosorbitol. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 927–930.
- [4] Müller, J.; Hoffmann, U. Verfahren zur Herstellung wertvoller Produkte aus Sorbit. DE488602, **1929**.
- [5] Müller, J.; Hoffmann, U. Dehydration product of sorbitol and the process of making it. US1757468 A, **1930**.
- [6] Hockett, R. C.; Fletcher, H. G. J.; Sheffield, E. L.; Goepp, R. M. J.; Soltzberg, S. Hexitol anhydrides. The structures of the anhydromannitols of Brigl and Grüner. The structure of isomannide. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 930–935.
- [7] Bell, F. K.; Carr, C. J.; Krantz, J. C. J. A study of the effect of the anhydrides of sorbitol on the dissociation constant of boric acid. *J. Phys. Chem.* **1940**, *44* (7), 862–865.
- [8] Fletcher, H. G. J.; Goepp, R. M. J. Hexitol anhydrides. 1,4,3,6-dianhydro-L-iditol and the structures of isomannide and isosorbide. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 939–941.
- [9] Stoss, P.; Hemmer, R. 1,4:3,6-dianhydrohexitols. *Adv. Carbohydr. Chem. Bi.* **1991**, *49*, 93–173.
- [10] Cope, A. C.; Shen, T. Y. The stereochemistry of 1,4:3,6-dianhydrohexitol derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78* (13), 3177–3182.
- [11] Goodwin, J. C.; Hodge, J. E.; Weisleder, D. Preparation of bicyclic hexitol anhydrides by using acidic cation-exchange resin in a binary solvent. ¹³C-N.M.R. spectroscopy confirms configurational inversion in chloride displacement of methanesulfonate in isomannide and isosorbide derivatives. *Carbohydr. Res.* **1980**, *79*, 133–141.
- [12] Rose, M.; Palkovits, R. Isosorbide as a renewable platform chemical for versatile applications – Quo vadis? *ChemSusChem* **2012**, *5*, 167–176.
- [13] Matheson, N. K.; Angyal, S. J. The replacement of secondary tosyloxy-groups by iodine in polyhydroxy-compounds. *J. Chem. Soc.* **1952**, 1133–1138.
- [14] Buck, K. W.; Duxbury, J. M.; Foster, A. B.; Perry, A. R.; Webber, J. M. Observations on esterification reactions. *Carbohydr. Res.* **1966**, *2* (2), 122–131.
- [15] Montgomery, R.; Wiggins, L. F. The anhydrides of polyhydric alcohols. Part IV. The constitution of dianhydro sorbitol. *J. Chem. Soc.* **1946**, 390–393.
- [16] Hayashi, I.; Hamada, S.; Hachihama, Y. Preparation of sorbide esters and their properties as plasticizers. *J. Soc. Chem. Ind., Jpn.* **1953**, *56* (8), 623–625.
- [17] Wiggins, L. F. The anhydrides of polyhydric alcohols. Part I. The constitution of isomannide. *J. Chem. Soc.* **1945**, 4–7.
- [18] Defaye, J.; Gadelle, A.; Pedersen, C. Acyloxonium ions in the high-yielding synthesis of oxolanes from alditols, hexoses, and hexonolactones catalysed by carboxylic acids in anhydrous hydrogen fluoride. *Carbohydr. Res.* **1990**, *205*, 191–202.
- [19] Bashford, V. G.; Wiggins, L. F. Anhydrides of polyhydric alcohols. Part XIII. The aminoderivatives of 1:4-3:6-dianhydro-mannitol, -sorbitol, and -L-iditol, and their behaviour towards nitrous acid. *J. Chem. Soc.* **1950**, 371–374.
- [20] Dutta, S.; Pal, S. Promises in direct conversion of cellulose and lignocellulosic biomass to chemicals and fuels: combined solvent-nanocatalysis approach for biorefinary. *Biomass Bioenerg.* **2014**, *62*, 182–197.
- [21] Menegassi de Almeida, R.; Li, J.; Nederlof, C.; O'Connor, P.; Makkee, M.; Moulijn, J. A. Cellulose conversion to isosorbide in molten salt hydrate media. *ChemSusChem* **2010**, *3*, 325–328.
- [22] Yamaguchi, A.; Sato, O.; Mimura, N.; Shirai, M. Intramolecular dehydration of mannitol in high-temperature liquid water without acid catalysts. *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 45575–45578.

- [23] Le Nôrte, J.; van Haveren, J.; van Es, D. S. Synthesis of isoidide through epimerization of isosorbide using ruthenium on carbon. *ChemSusChem* **2013**, *6*, 693–700.
- [24] Wright, L. W.; Brandner, J. D. Process for producing isoidide. US3023223 A, **1962**.
- [25] Hagberg, E.; Martin, K.; Le Nôrte, J.; van Es, D. S.; van Haveren, J.; van Ee, J. Method of making isoidide. US2014371472 A1, **2014**.
- [26] Martin, K.; van Ee, J.; Le Nôrte, J.; van Es, D. S.; van Haveren, J. Method of making isoidide. EP3056496 A1, **2016**.
- [27] Smith, B.; Terrian, J. Isoidide manufacture and purification. WO2016137833 A1, **2016**.
- [28] Fuertes, P. Method for preparing L-iditol. US7674381 B2, **2010**.
- [29] Wiggins, L. F. Anhydrides of polyhydric alcohols. Part VII. 1:4-3:6-dianhydro-D- and -L-iditol. *J. Chem. Soc.* **1947**, 1403–1405.
- [30] Storbeck, R.; Ballauff, M. Synthesis and thermal analysis of copolyesters deriving from 1,4:3,6-dianhydrosorbitol, ethylene glycol, and terephthalic acid. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *59*, 1199–1202.
- [31] Kricheldorf, H. R.; Behnken, G.; Sell, M. Influence of isosorbide on glass-transition temperature and crystallinity of poly(butylene terephthalate). *J. Macromol. Sci. A.* **2007**, *44*, 679–684.
- [32] Wu, J.; Eduard, P.; Thiyagarajan, S.; Noordover, B. A. J.; van Es, D. S.; Koning, C. E. Semi-aromatic polyesters based on a carbohydrate-derived rigid diol for engineering plastics. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 67–72.
- [33] Okada, M.; Okada, Y.; Tao, A.; Aoi, K. Biodegradable polymers based on renewable resources: polyesters composed of 1,4:3,6-dianhydrohexitol and aliphatic dicarboxylic acid units. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *62*, 2257–2265.
- [34] Diuretic compositions. GB1067298 A, **1967**.
- [35] Wisznia, K. I.; Lazar, M.; Leopold, I. H. Oral isosorbide and intraocular pressure. *Am. J. Ophthalmol.* **1970**, *70* (4), 630–634.
- [36] Kulshrestha, O. P.; Mittal, R. N. Isosorbide and intraocular pressure. *Brit. J. Ophthalmol.* **1972**, *56*, 439–441.
- [37] Shurtleff, D. B.; Hayden, P. W. The treatment of hydrocephalus with isosorbide, an oral hyperosmotic agent. *J. Clin. Pharmacol. N. D.* **1972**, *12* (2), 108–14.
- [38] Stoss, P.; Leitold, M. Pharmaceuticals. EP0361156 A2, **1990**.
- [39] Krantz, J. C.; Carr, C. J.; Forman, S. E.; Ellis, F. W. Alkyl nitrites IV. The pharmacology of isomannide dinitrate. *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **1939**, *67* (2) 191–200.
- [40] Lynch, M. J. Dentifrice formulation and method of treating teeth, mouth and throat therewith to reduce plaque accumulation and irritation. US4585649 A, **1986**.
- [41] Geria, N. Antiperspirant stick with low staining potential. GB2139496 A, **1984**.
- [42] Hong, J.; Radojčić, D.; Ionescu, M.; Petrović, Z. S.; Eastwood, E. Advanced materials from corn: isosorbide-based epoxy resins. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 5360–5368.
- [43] Koert, U. Isomannide and isosorbide. e-EROS **2012**, 1–5.
- [44] Tamion, R.; Marsais, F.; Ribereau, P.; Queguiner, G.; Abenhaim, D.; Loupy, A.; Munnier, L. Synthesis of new chiral auxiliaries derived from isosorbide. *Tetrahedron: Asymmetr.* **1993**, *4* (8), 1879–1890.
- [45] Tamion, R.; Marsais, F.; Ribereau, P.; Queguiner, G. Asymmetric synthesis with new chiral auxiliaries derived from isosorbide. *Tetrahedron: Asymmetr.* **1993**, *4* (12), 2415–2418.
- [46] Dillon, G. P.; Gaynor, J. M.; Khan, D.; Carolan, C. G.; Ryder, S. A.; Marquez, J. F.; Reidy, S.; Gilmer, J. F. Isosorbide-based cholinesterase inhibitors; replacement of 5-ester groups leading to increased stability. *Bioorgan. Med. Chem.* **2010**, *18*, 1045–1053.
- [47] M'sahel, M.; Obadia, M. M.; Medimagh, R.; Serghei, A.; Zina, M. S.; Drockenmuller, E. Biosourced 1,2,3-triazolium ionic liquids derived from isosorbide. *New J. Chem.* **2016**, *40*, 740–747.
- [48] Muri, E. M. F.; Abraham, B. A.; Barros, T. G.; Williamson, J. S.; Antunes, O. A. C. Isomannide and derivatives. Chemical and pharmaceutical applications. *Mini-Rev. Org. Chem.* **2010**, *7*, 75–83.
- [49] Ibrahim, H.; Bournaud, C.; Guillot, R.; Toffano, M.; Vo-Thanh, G. Synthesis of novel chiral

- monophosphine ligands derived from isomannide and isosorbide. Application to enantioselective hydrogenation of olefins. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 4900–4902.
- [50] Kadraoui, M.; Maunoury, T.; Derriche, Z.; Guillarme, S.; Saluzzo, C. Isohexides as versatile scaffolds for asymmetric catalysis. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 441–457.
- [51] Huynh, K.-D.; Ibrahim, H.; Bouchardy, L.; Bournaud, C.; Kolodziej, E.; Toffano, M.; Vo-Thanh, G. Biosourced ligands from isosorbide for the ethylation of aldehydes or alkynylation of imines. *Asian J. Org. Chem.* **2016**, 5, 1242–1246.
- [52] Odian, G. *Principles of polymerization*. Fourth edition; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, United States of America, **2004**, p. 198–212, 548–559.
- [53] Gallagher, J. J.; Hillmyer, M. A.; Reineke, T. M. Isosorbide-based polymethacrylates. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2015**, 3, 662–667.
- [54] IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*. Second Edition (the "Gold Book"), Version 2.3.3.; Blackwell Scientific Publications: Oxford, United Kingdom, **1997**, p. 89, 229, 1236.
- [55] Carlotti, S.; Labbé, A.; Rejsek, V.; Doutaz, S.; Gervais, M.; Deffieux, A. Living/controlled anionic polymerization and copolymerization of epichlorohydrin with tetraoctylammonium bromide-triisobutylaluminum initiating systems. *Macromolecules* **2008**, 41, 7058–7062.
- [56] Gervais, M.; Brocas, A.-L.; Cendejas, G.; Deffieux, A.; Carlotti, S. Synthesis of linear high molar mass glycidol-based polymers by monomer-activated anionic polymerization. *Macromolecules* **2010**, 43, 1778–1784.
- [57] Brocas, A.-L.; Mantzaridis, C.; Tunc, D.; Carlotti, S. Polyether synthesis: From activated or metal-free anionic ring-opening polymerization of epoxides to functionalization. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, 38, 845–873.
- [58] Persson, J. C.; Jannasch, P. Block copolymers containing intrinsically proton-conducting blocks tethered with benzimidazole units. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 3096–3102.
- [59] Herzberger, J.; Niederer, K.; Pohlit, H.; Seiwert, J.; Worm, M.; Wurm, F. R.; Frey, H. Polymerization of ethylene oxide, propylene oxide, and other alkylene oxides: synthesis, novel polymer architectures, and bioconjugation. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 2170–2243.
- [60] Francis, A. U.; Venkatachalam, S.; Kanakavel, M.; Ravindran, P. V.; Ninan, K. N. Structural characterization of hydroxyl terminated polyepichlorohydrin obtained using boron trifluoride etherate and stannic chloride as initiators. *Eur. Polym. J.* **2003**, 39, 831–841.
- [61] Pham, P. D.; Monge, S.; Lapinte, V.; Raoul, Y.; Robin, J. J. Various radical polymerizations of glycerol-based monomers. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2013**, 115, 28–40.
- [62] Wiese, K.-D.; Obst, D. Hydroformylation. *Top. Organomet. Chem.* **2006**, 18, 1–33.
- [63] Roelen, O. Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen Verbindungen. DE849548 C, **1938/1952**.
- [64] Evans, D.; Osborn, J. A.; Wilkinson, G. Hydroformylation of alkenes by use of rhodium complex catalysts. *J. Chem. Soc. A.* **1968**, 3133–3142.
- [65] Gehrtz, P. H.; Hirschbeck, V.; Ciszek, B.; Fleischer, I. Carbonylations of alkenes in the total synthesis of natural compounds. *Synthesis* **2016**, 48 (16), 2679–2679.
- [66] Franke, R.; Selent, D.; Börner, A. Applied Hydroformylation. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 5675–5732.
- [67] Claver, C.; Dieguez, M.; Pamies, O.; Castillon, S. Asymmetric hydroformylation. *Top. Organomet. Chem.* **2006**, 18, 35–64.
- [68] Agbossou, F.; Carpentier, J.-F.; Mortreux, A. Asymmetric hydroformylation. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2485–2506.
- [69] Taddei, M.; Mann, A. *Hydroformylation for organic synthesis*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2013**, p. 3–5, 80–84, 151–155.
- [70] Lazzaroni R, Settambolo R, Caiazzo A. *Catalysis by Metal Complexes*. Volume 22: *Rhodium catalyzed hydroformylation*. Chapter 2: *Hydroformylation with unmodified rhodium catalysts*. Kluwer Academic Publishers, the Netherlands, **2000**, p. 15–33.
- [71] Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S.; Wothers, P. *Organic chemistry*. Oxford University Press: United States, New York, **2009**, 1512–1513.
- [72] Pruet, R. L. Hydroformylation. *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, 17, 1–60.
- [73] Tudor, R.; Ashley, M. Enhancement of Industrial Hydroformylation Processes by the Adoption

- of Rhodium-Based Catalyst: Part I. *Platin. Met. Rev.* **2007**, *51* (3), 116–126.
- [74] Ahn, H. S.; Han, S. H.; Uhm, S. J.; Seok, W. K.; Lee, H. N.; Korneeva, G.A. Hydroformylation of olefins with formaldehyde in the presence of $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1999**, *144*, 295–306.
- [75] Cini, E.; Airiau, E.; Girard, N.; Mann, A.; Salvadori, J.; Taddei, M. Microwave-assisted domino hydroformylation without syngas. *Synlett* **2011**, *2*, 199–202.
- [76] Fuentes, J. A.; Pittaway, R.; Clarke, M. L. Rapid asymmetric transfer hydroformylation (ATHF) of disubstituted alkenes using paraformaldehyde as a syngas surrogate. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 10645–10649.
- [77] Makado, G.; Morimoto, T.; Sugimoto, Y.; Tsutsumi, K.; Kagawa, N.; Kakiuchi, K. Highly linear-selective hydroformylation of 1-alkenes using formaldehyde as a syngas substitute. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 299–304.
- [78] Pospesch, J.; Fleischer, I.; Franke, R.; Buchholz, S.; Beller, M. Alternative metals for homogeneous catalyzed hydroformylation reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2852–2872.
- [79] Tudor, R.; Ashley, M. Enhancement of Industrial Hydroformylation Processes by the Adoption of Rhodium-Based Catalyst: Part II. *Platin. Met. Rev.* **2007**, *51* (4), 164–171.
- [80] Polo, A.; Real, J.; Claver, C.; Castillon, S.; Bayonb, J. C. Low-pressure selective hydroformylation of 2,3- and 2,5-dihydrofuran with a rhodium catalyst. Unexpected influence of the auxiliary ligand tris(*o*-*t*-butylphenyl) phosphite. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, *8*, 600–601.
- [81] Gual, A.; Godard, C.; Castillón, S.; Clavera, C. Highly efficient rhodium catalysts for the asymmetric hydroformylation of vinyl and allyl ethers using C_1 -symmetrical diphosphite ligands. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 463–477.
- [82] Fernandez-Pérez, H.; Benet-Buchholz, J.; Vidal-Ferran, A. Small bite-angle P–OP ligands for asymmetric hydroformylation and hydrogenation. *Org. Lett.* **2013**, *15* (14), 3634–3637.
- [83] Parr Instrument Company <http://www.parrinst.com/> viimati alla laetud 03.05.2017.
- [84] Abenhaim, D.; Loupy, A.; Munnier, L.; Tamion, R.; Marsais, F.; Quéguiner, G. Selective alkylations of 1,4:3,6-dianhydro-D-glucitol (isosorbide). *Carbohydr. Res.* **1994**, *261*, 255–266.
- [85] Villo, P.; Matt, L.; Toom, L.; Liblikas, I.; Pehk, T.; Vares, L. Hydroformylation of olefinic derivatives of isosorbide and isomannide. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 7510–7517.
- [86] Paolucci, C.; Rosini, G. Approach to a better understanding and modeling of (*S*)-dihydrofuran-2-yl-, (*S*)-tetrahydrofuran-2-yl-, and furan-2-yl- β -dialkylaminoethanol ligands for enantioselective alkylation. *Tetrahedron: Asymmetr.* **2007**, *18*, 2923–2946.
- [87] Khokhar, M. D.; Shukla, R. S.; Jasra, R. V. Hydroformylation of dihydrofurans catalyzed by rhodium complex encapsulated hexagonal mesoporous silica. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2015**, *400*, 1–6.
- [88] Sudheesh, N.; Sharma, S. K.; Shukla, R. S.; Jasra, R. V. $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ encapsulated mesopores of hexagonal mesoporous silica (HMS) acting as nanophase reactors for effective catalytic hydroformylation of olefins. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2008**, *296*, 61–70.
- [89] Hopff, H.; Lehmann, A. Verfahren zue Herstellung von Dihydrofuran. DE952092 C, **1956**.
- [90] Sakai, N.; Mano, S.; Nozaki, K.; Takaya, H. Highly enantioselective hydroformylation of olefins catalyzed by new phosphinephosphite-Rh(I) complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7033–7034.
- [91] Nozaki, K.; Sakai, N.; Nanno, T.; Higashijima, T.; Mano, S.; Horiuchi, T.; Takaya, H. Highly enantioselective hydroformylation of olefins catalyzed by rhodium(I) complexes of new chiral phosphine-phosphite ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4413–4423.

8. LISAD

8.1. SÜNTEESITUD POLÜMEERIDE LAHUSTUVUS

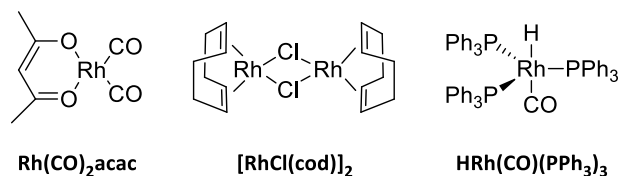
Tabel 7: Isosorbiidi derivaatidest sünteesitud homopolümeeride ja plokk-kopolümeeride lahustuvus.

Polümeer	Homopolümeer 20 monomeerist 4	Homopolümeer 21 monomeerist 5	Plokk-kopolümeer 22 monomeerist 4 ja PEO ₃₀₀₀ -st	Plokk-kopolümeer 22 monomeerist 4 ja PEO ₆₀₀₀ -st	Plokk-kopolümeer 23 monomeerist 5 ja PEO ₃₀₀₀ -st	Plokk-kopolümeer 23 monomeerist 5 ja PEO ₆₀₀₀ -st	Homopolümeer 24 monomeerist 6	Homopolümeer 25 monomeerist 7	Homopolümeer 26 monomeerist 8	Homopolümeer 27 monomeerist 9
	tabel 2 sisend 1	tabel 2 sisend 6.b	tabel 3 sisend 2	tabel 3 sisend 3	tabel 3 sisend 4	tabel 3 sisend 5	tabel 4 sisend 2	tabel 4 sisend 3	tabel 4 sisend 4	tabel 4 sisend 5
CHCl ₃	+	+	+	+	+	+	–	+	–	osaline, hõljuv- osakesed
1,4- dioksaan	+	+	+	+	+	+	–	+	–	osaline, hägune lahus
dimetüül- atseetamiid	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
DMF	+	+	+	+	+	+	+	+	m.m.	m.m.
DMSO	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Et ₂ O	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–
EtOAc	+	+	+	–	+	+	–	+	–	+
EtOH	–	–	+	–	pärast pikka segamist	–	–	–	m.m.	m.m.
H ₂ O	osaline, hägune lahus	+	+	+	+	+	pärast pikka segamist	–	–	–
MeOH	–	–	+	+	+	+	–	–	–	–
<i>n</i> -heksaan	m.m.	–	–	–	–	–	m.m.	–	m.m.	m.m.
<i>n</i> -heptaan	–	m.m.	m.m.	m.m.	m.m.	m.m.	–	m.m.	m.m.	m.m.
2- propanool	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
THF	+	+	+	+	+	+	osaline, pärast pikka segamist	+	–	osaline, hägune lahus
tolueen	+	+	+	+	+	+	–	+	–	–

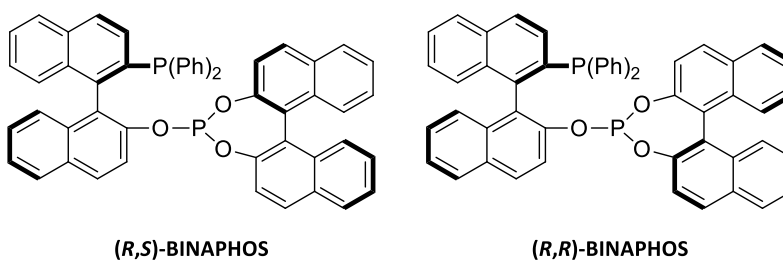
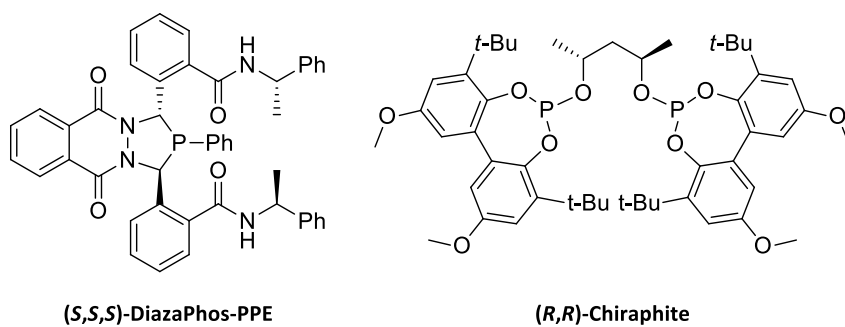
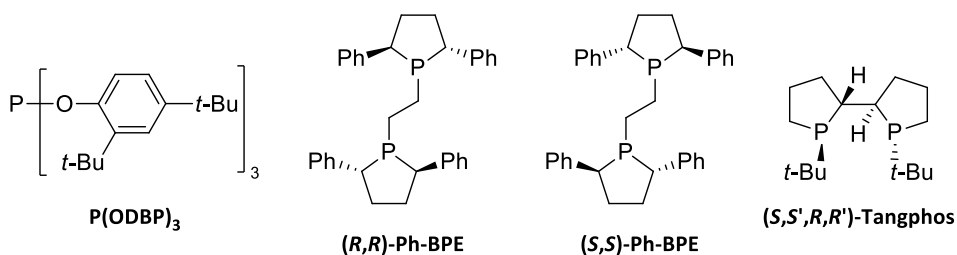
„+“ polümeer lahustub vastavas lahustis.

„–“ polümeer ei lahustu vastavas lahustis.

8.2. HÜDROFORMÜLEERIMISKATSETES KASUTATUD KATALÜSAATORID JA LIGANDID



Joonis 10: Käesolevas töös kasutatud roodiumi katalüsaatorid.



Joonis 11: Käesolevas töös kasutatud ligandid.

8.3. HÜDROFORMÜLEERIMINE KATALÜSAATORI $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ERI VORMIDEGA

Tabel 8: Alkeenide **10**, **12** ja **14** hüdroformüleerimine katalüsaatori $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ eri vormidega.

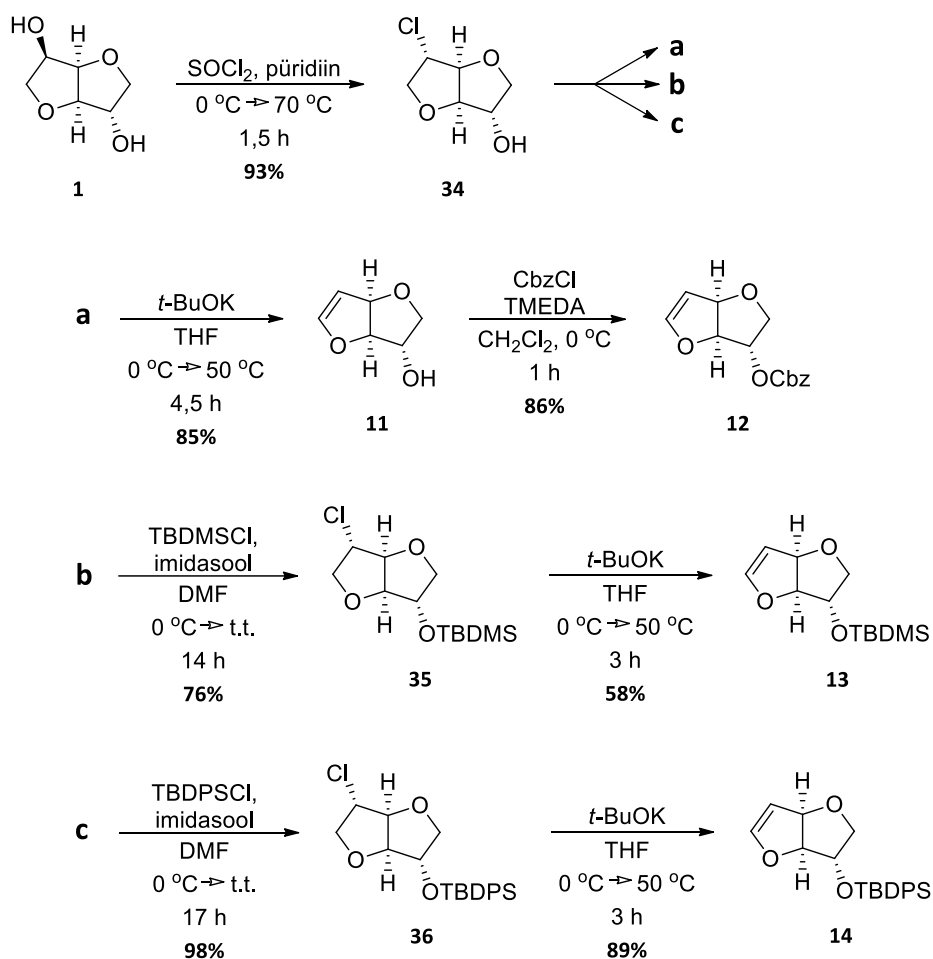
Lähteaine		Reaktsiooni tingimused				Tulemused			
Nr	Alkeen	Katalüsaator	T (°C)	Rõhk (bar)	Aeg (h)	Produkt	Regio-selektiivsus (a : b) ^a	Konversioon (%)	Saagis (a+b) (%) ^b
1	10	$\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$	80	30	20	15a/b	m.m.	<99%	lagunenud
2	10	$\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ -HMS 1 h kaltsineeritud	80	30	20	15a/b	m.m.	<99%	lagunenud
3	10	$\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ -HMS 4 h kaltsineeritud	80	30	20	15a/b	m.m.	<99%	lagunenud
4	12	$\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$	80	10	2,5	17a/b	2 : 1	40%	36%
5	12	$\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$	80	10	23	17a/b	1,8 : 1	86%	70%
6	12	$\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$	80	30	22	17a/b	1,1 : 1	90%	90%
7	12	$\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ -HMS 1 h kaltsineeritud	80	10	2,5	17a/b	m.m..	10%	enamus lähteaine 12
8	12	$\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ -HMS 1 h kaltsineeritud	80	30	22	17a/b	m.m.	<99%	lagunenud
9	12	$\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ -HMS 4 h kaltsineeritud	80	10	2,5	17a/b	m.m.	3%	lähteaine 12 , ka osaliselt lagunenud
10	12	$\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ -HMS 4 h kaltsineeritud	80	30	22	17a/b	m.m.	<99%	lagunenud
11	14	$\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ -HMS	80	30	17,5	19a/b	segu ^c	30%	enamus lähteaine 14
12	14	$\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ -HMS 1 h kaltsineeritud	80	30	17,5	19a/b	segu ^c	12%	enamus lähteaine 14

a – aldehüüdide regioselectiivsus (a : b) on määratud puhastamata reaktsioonisegu ^1H NMR spektri abil.

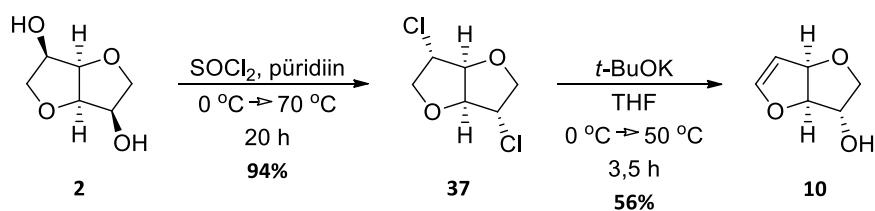
b – saagis on määratud puhastamata reaktsioonisegu ^1H NMR spektrist standardi (tetrametüülsilaani) suhtes.

c – palju eristamatuid piike alehüüdide regioonis.

8.4. ISOSORBIIDI JA ISOMANNIIDI ALKEENDERIVAATIDE SÜNTEES



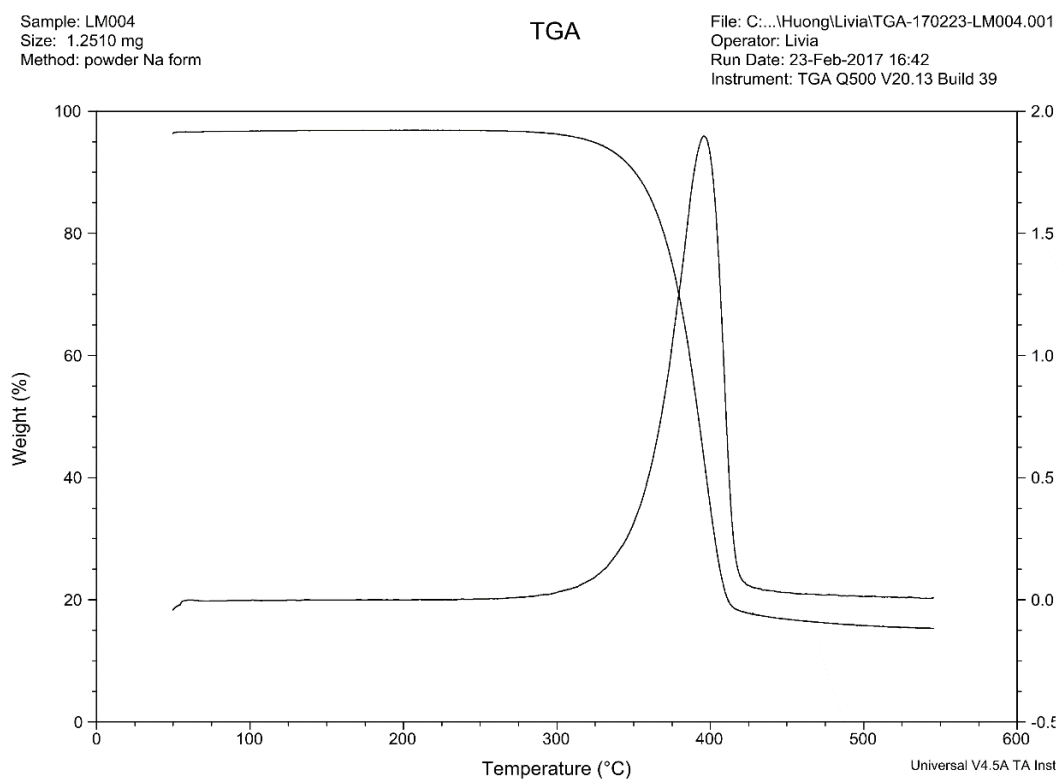
Skeem 27: Isosorbiidist alkeenderivaatide **11**, **12**, **13** ja **14** saamine.



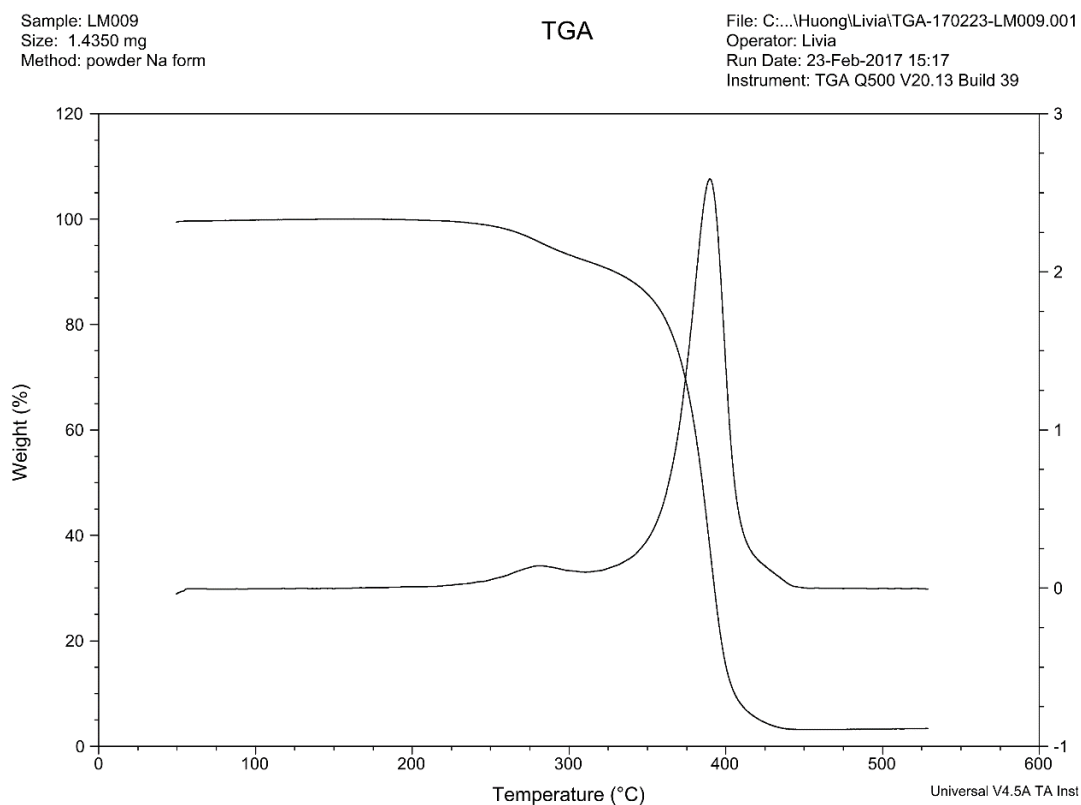
Skeem 28: Isomanniidist alkeenderivaadi **10** saamine.

8.5. POLÜMEERIDE TGA GRAAFIKUD

Välja on toodud sünteesitud polümeeride valitud TGA graafikud.



Graafik 1: Monomeerist **4** sünteesitud homopolümeeri **20** TGA kõver (tabel 2 sisend 2).

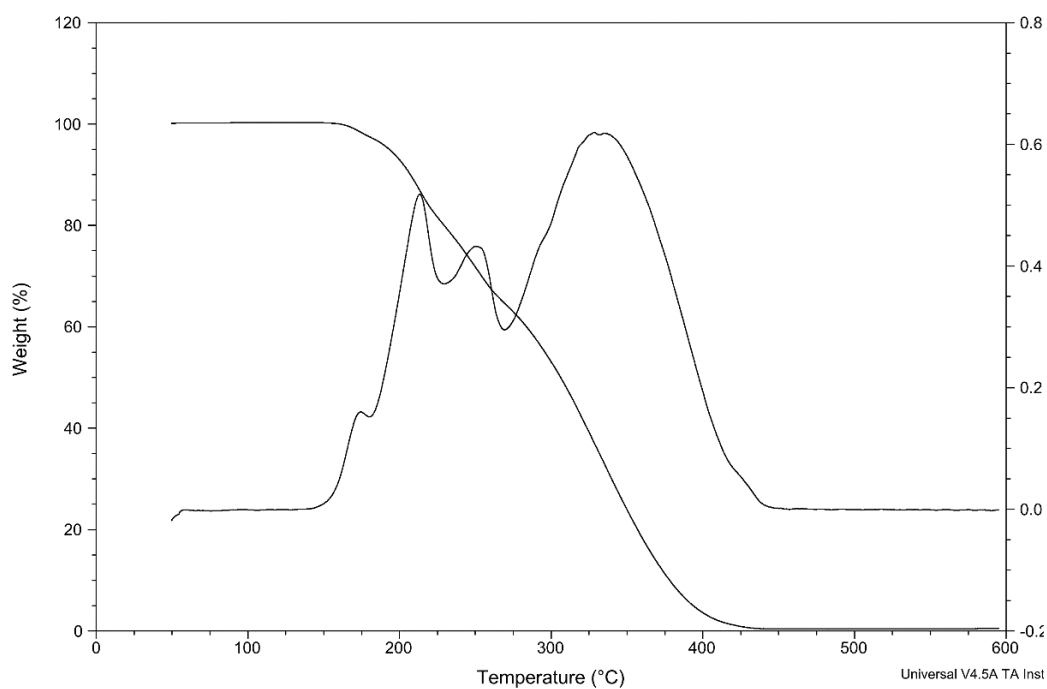


Graafik 2: Monomeerist **6** sünteesitud homopolümeeri **24** TGA kõver (tabel 4 sisend 2).

Sample: LM016C_2
Size: 3.5410 mg
Method: powder Na form

TGA

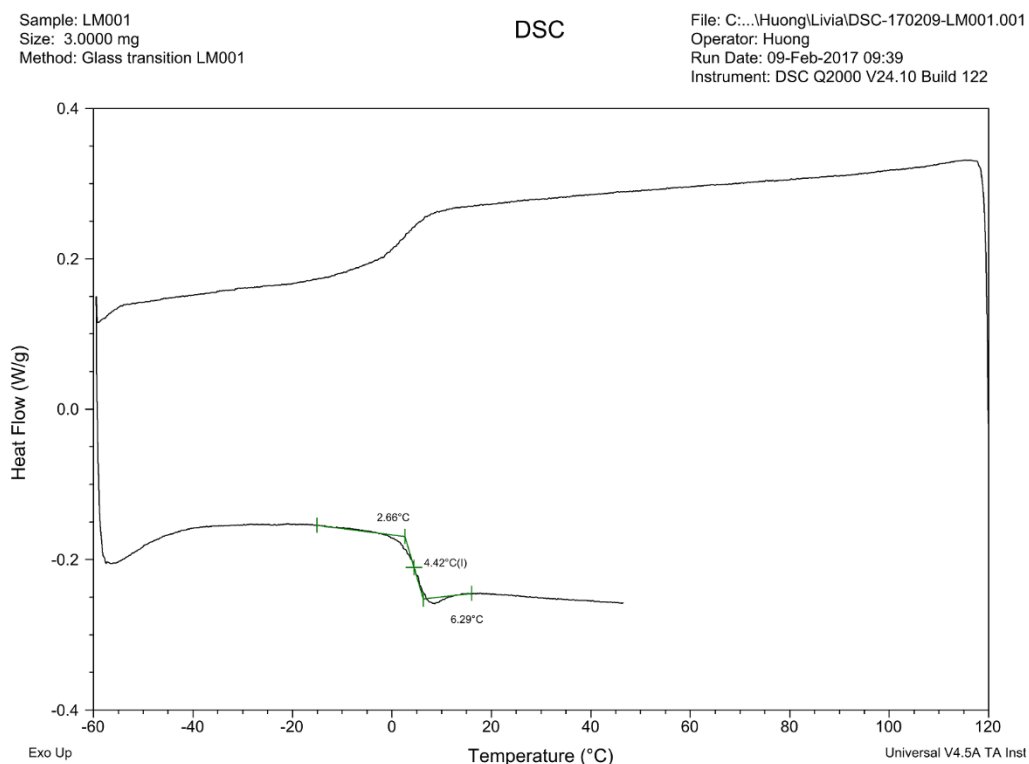
File: C:\...\Livia\TGA-170329-LM016C_2.001
Operator: Livia
Run Date: 29-Mar-2017 17:38
Instrument: TGA Q500 V20.13 Build 39



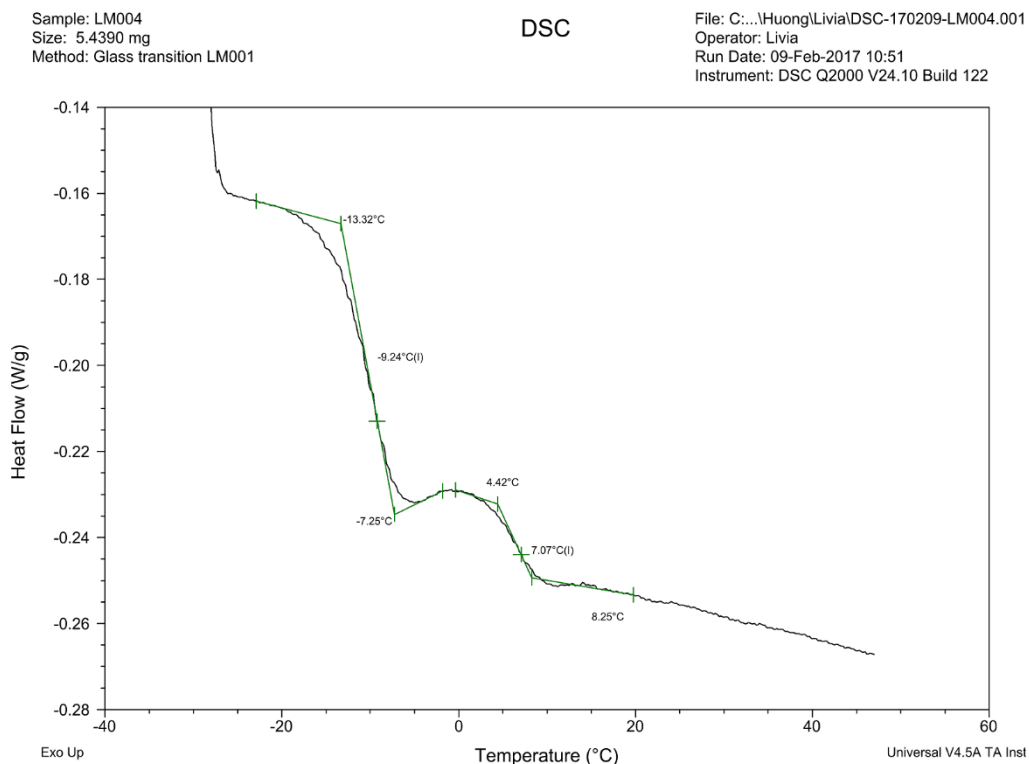
Graafik 3: Monomeerist **7** sünteesitud homopolümeeri **25** TGA kõver (tabel 4 sisend 3).

8.6. POLÜMEERIDE DSC GRAAFIKUD

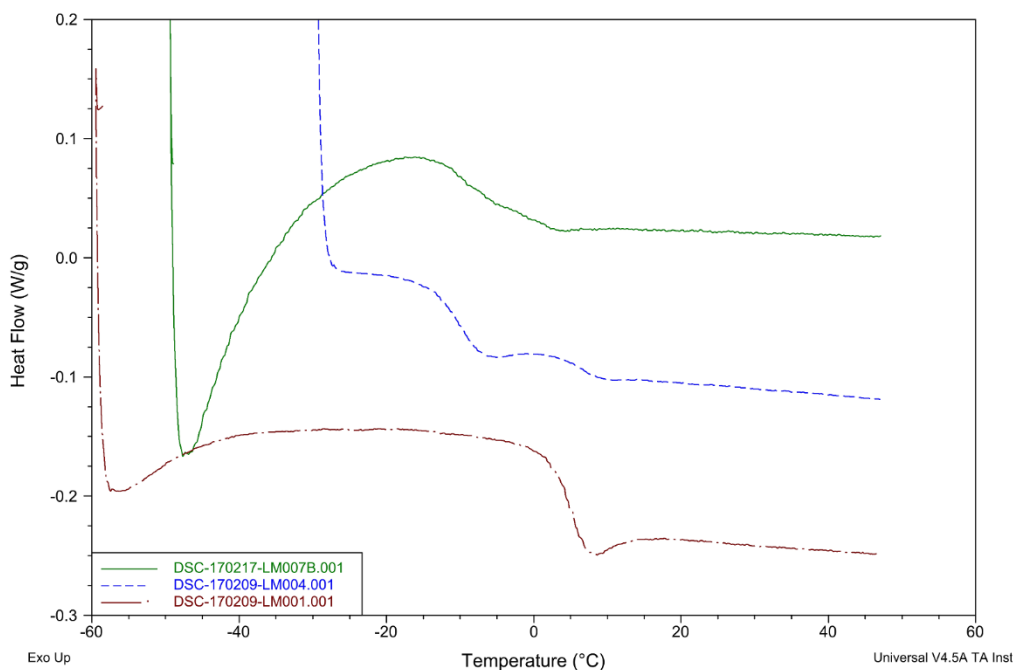
Välja on toodud sünteesitud polümeeride valitud DSC graafikud.



Graafik 4: Monomeerist **4** sünteesitud homopolümeeri **20** DSC kõver (tabel 2 sisend 1).



Graafik 5: Monomeerist **4** sünteesitud homopolümeeri **20** suurendatud DSC kõver (tabel 2 sisend 2).

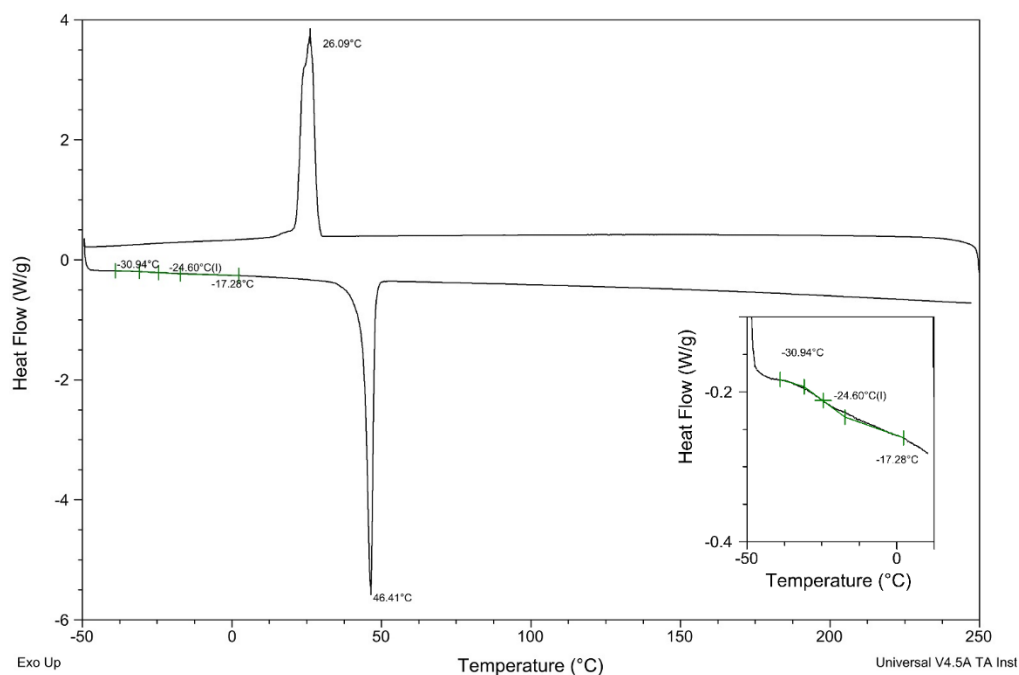


Graafik 6: Monomeerist **4** sünteesitud homopolümeer **20**, erinevatele katsetele vastavate polümeeride DSC kõverate võrdlus suurendatult, tabel 2 sisendid 1 (pruun), 2 (sinine) ja 4 (roheline).

Sample: LM012
Size: 2.0330 mg
Method: Glass transition LM001

DSC

File: C:\...Huong\Livia\DSC-170308-LM012.001
Operator: Livia
Run Date: 08-Mar-2017 13:35
Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124

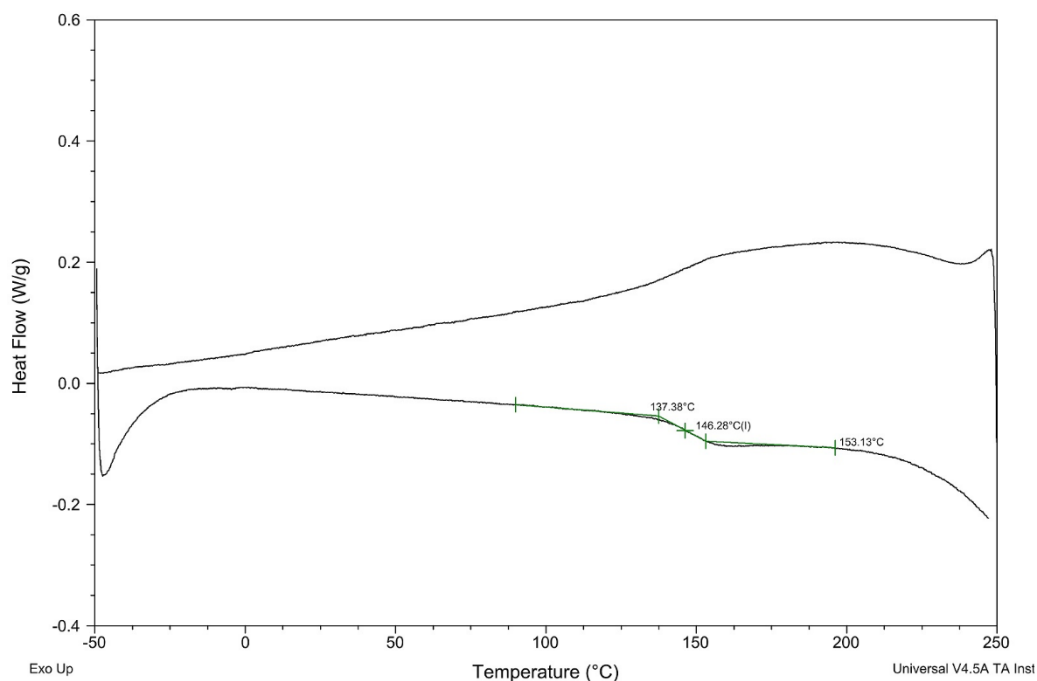


Graafik 7: Monomeeri **5** plokk-kopolümeer PEO₃₀₀₀-ga **23**, DSC kõver koos suurendusega (tabel 3 sisend 4). Graafikul on märgata sünteesitud polümeeris esineva monomeeri **5** polümeriseerunud ploki T_g väärtust, kuid kuna kõverus on isegi suurenduselt väga nõrgalt näha, siis ei saa kindlalt väita, et tegemist on just selle T_g väärtusega.

Sample: LM009
Size: 2.2250 mg
Method: Glass transition LM001

DSC

File: C:\...Huong\Livia\DSC-170223-LM009.001
Operator: Livia
Run Date: 23-Feb-2017 16:35
Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124

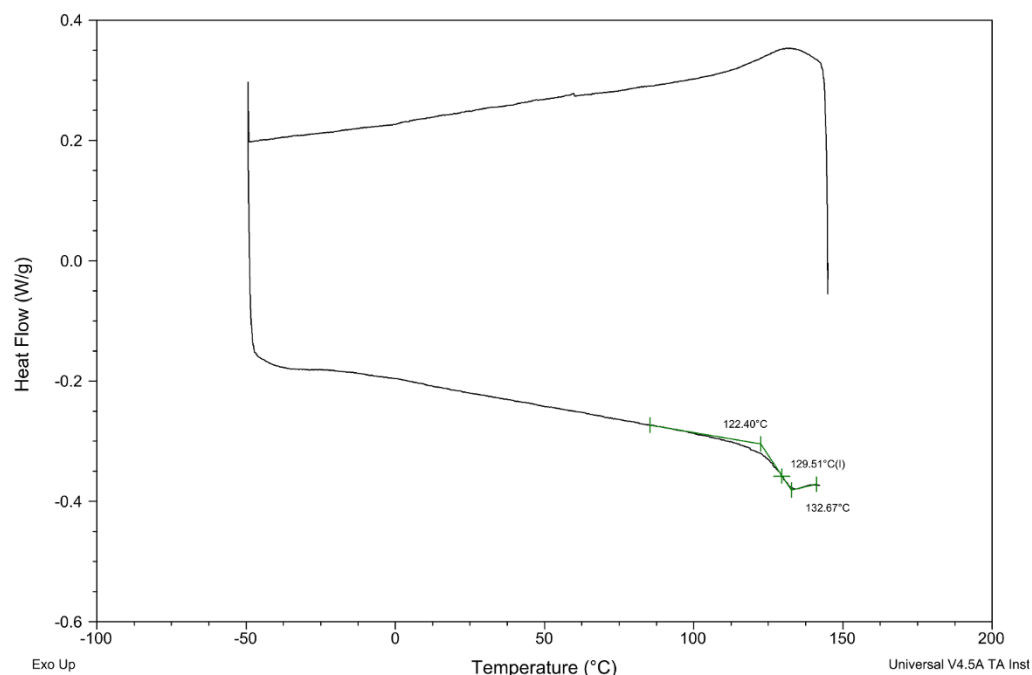


Graafik 8: Monomeerist **6** sünteesitud homopolümeeri **24** DSC kõver (tabel 4 sisend 2).

Sample: LM016C
Size: 2.7300 mg
Method: Glass transition LM001

DSC

File: C:\...Huong\Livia\DSC-170330-LM016C.0C
Operator: Livia
Run Date: 30-Mar-2017 08:56
Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124

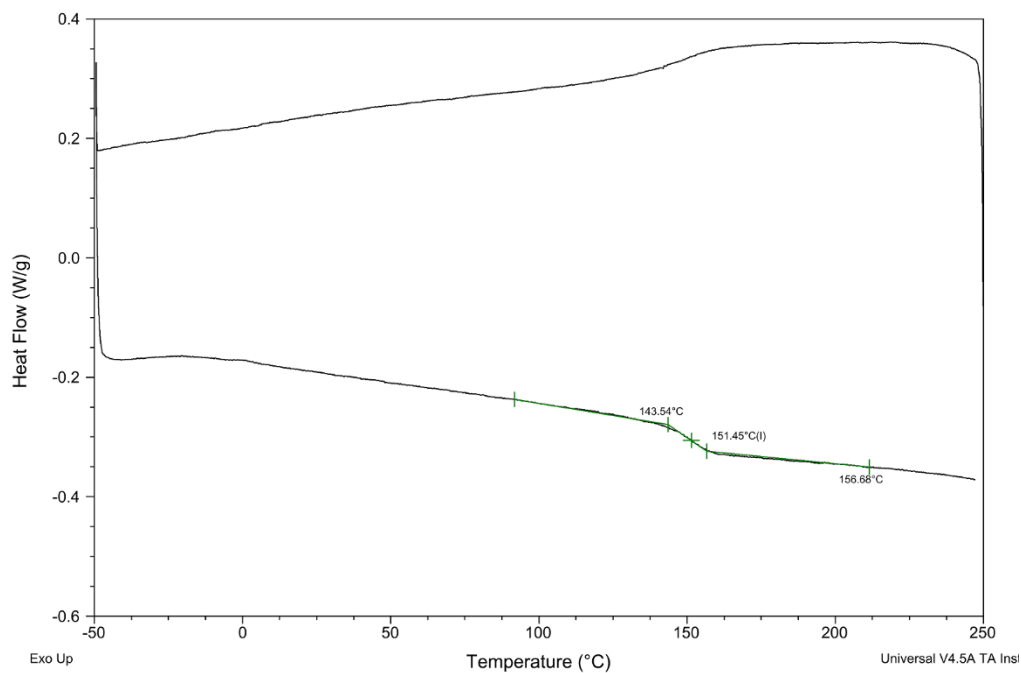


Graafik 9: Monomeerist **7** sünteesitud homopolümeeri **25** DSC kõver (tabel 4 sisend 3).

Sample: LM019
Size: 2.0900 mg
Method: Glass transition LM001

DSC

File: C:\...Huong\Livia\DSC-170328-LM019.001
Operator: Livia
Run Date: 28-Mar-2017 13:31
Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124

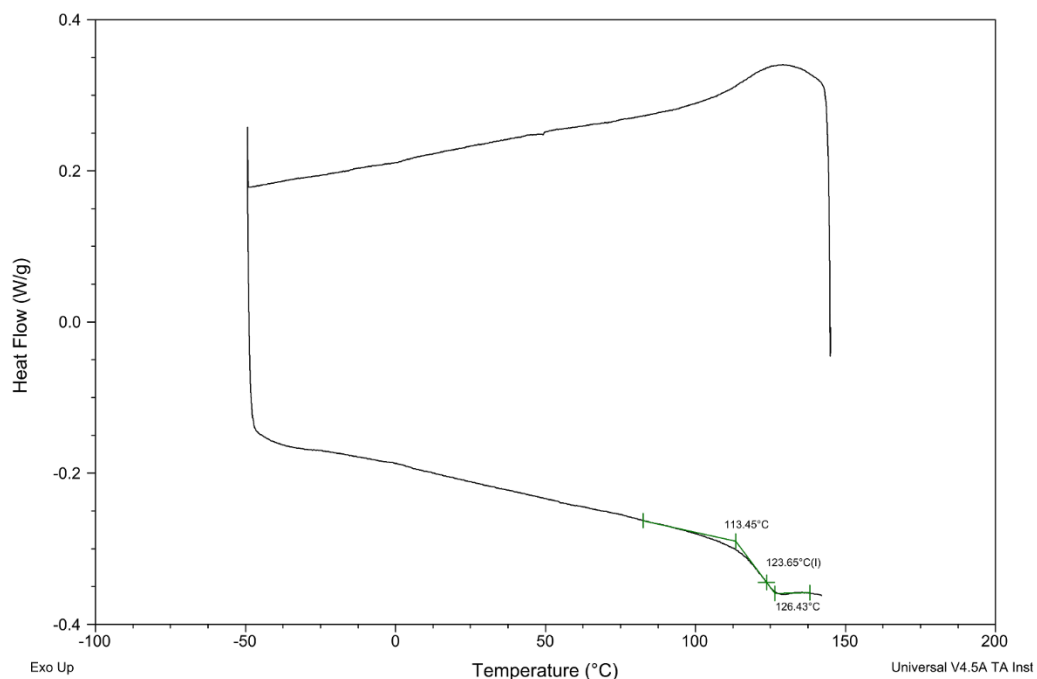


Graafik 10: Monomeerist **8** sünteesitud homopolümeeri **26** DSC kõver (tabel 4 sisend 4).

Sample: LM018A
Size: 3.7500 mg
Method: Glass transition LM001

DSC

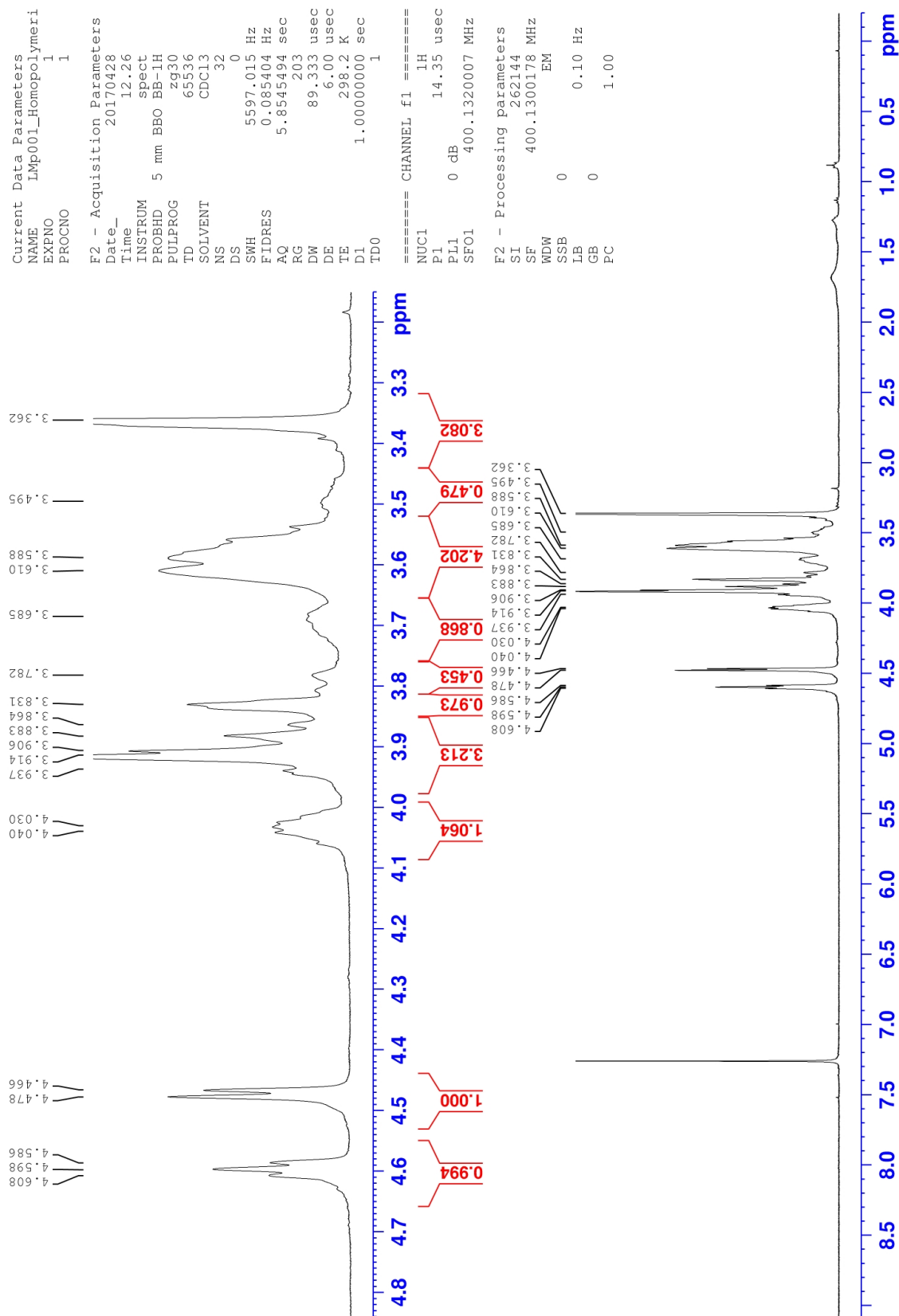
File: C:\...Huong\Livia\DSC-170330-LM018A.00
Operator: Livia
Run Date: 30-Mar-2017 10:11
Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124



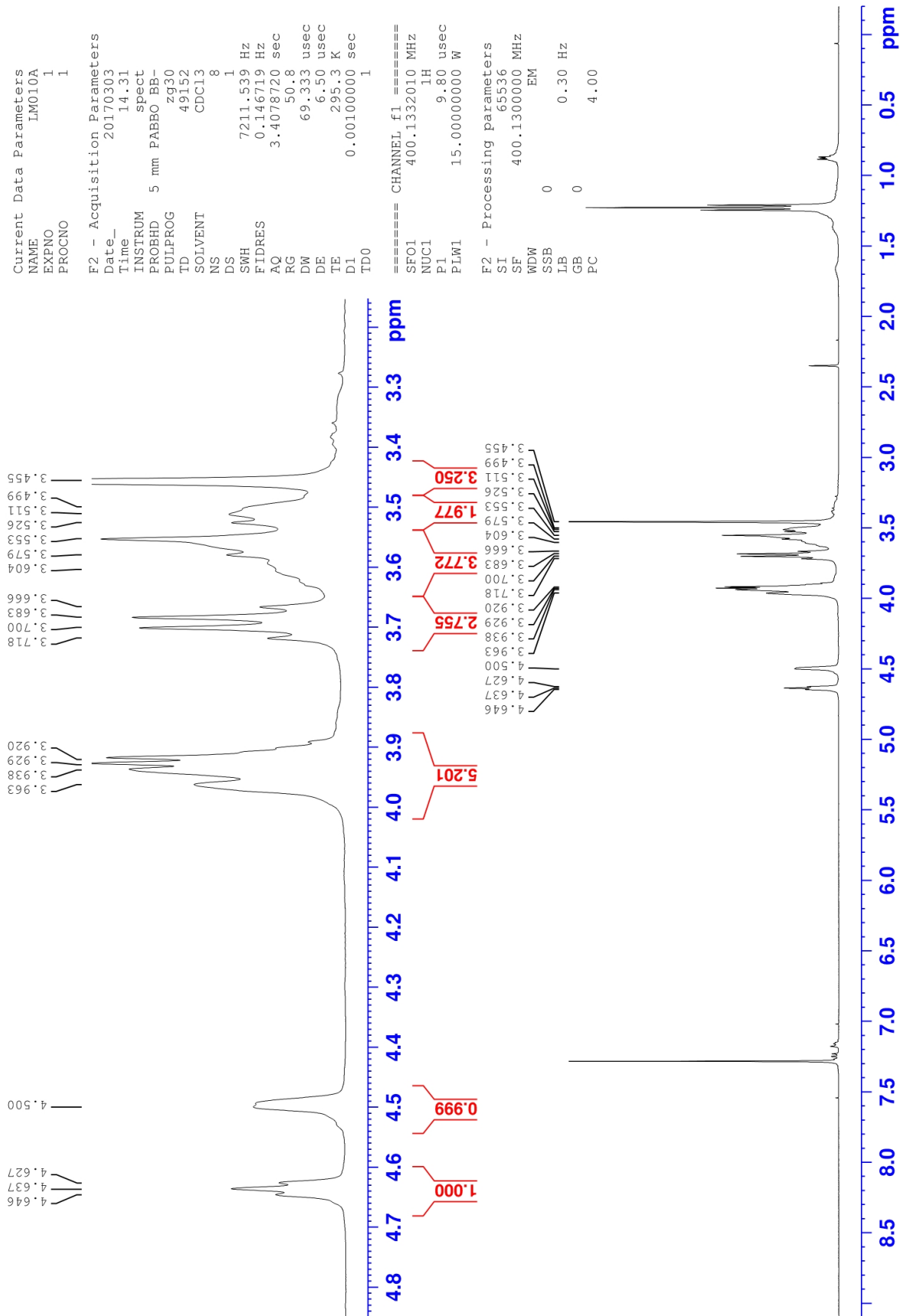
Graafik 11: Monomeerist **9** sünteesitud homopolümeeri **27** DSC kõver (tabel 4 sisend 5).

8.7. POLÜMEERIDE NMR SPEKTRID

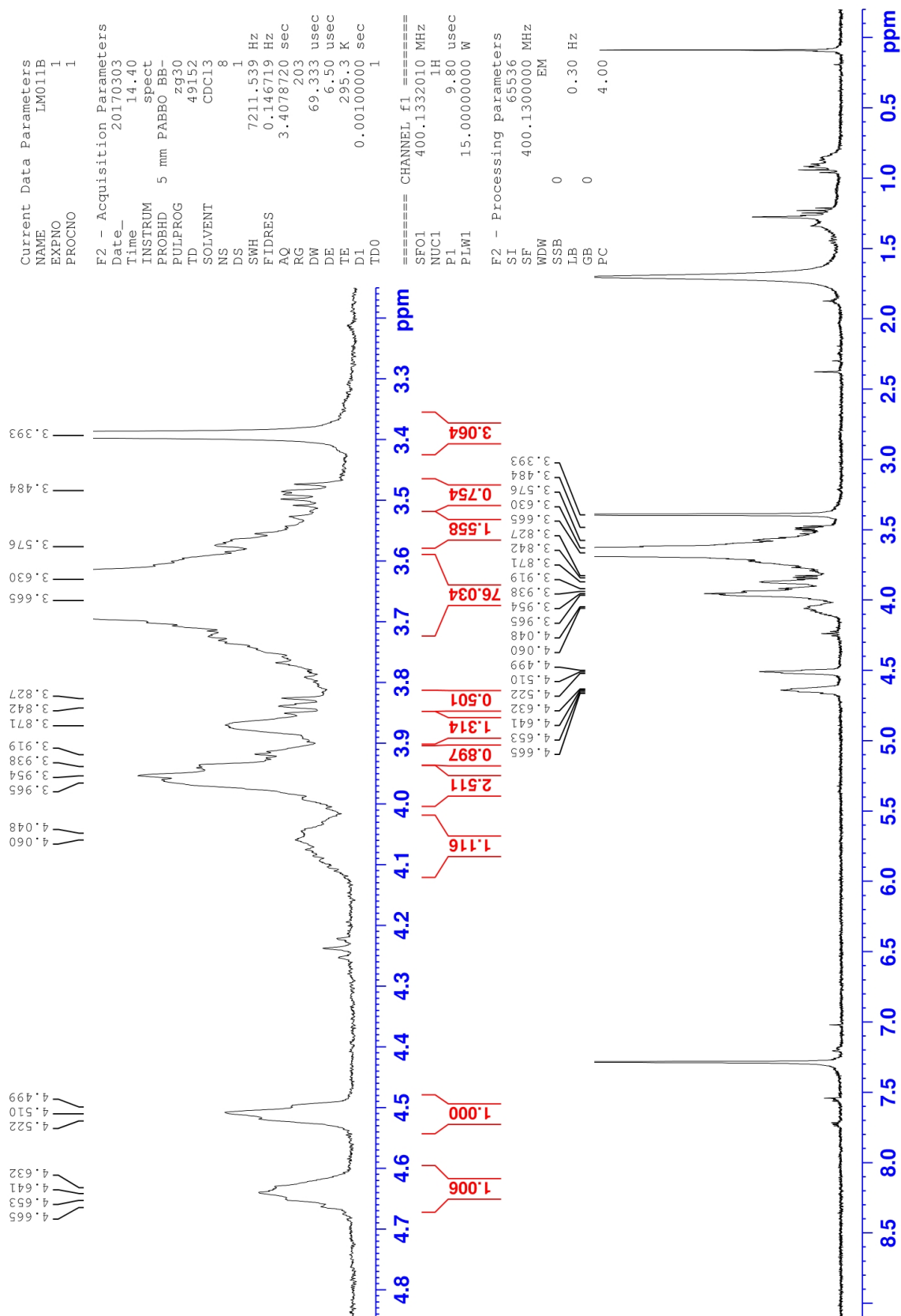
Välja on toodud sünteesitud polümeeride valitud ^1H NMR spektrid.



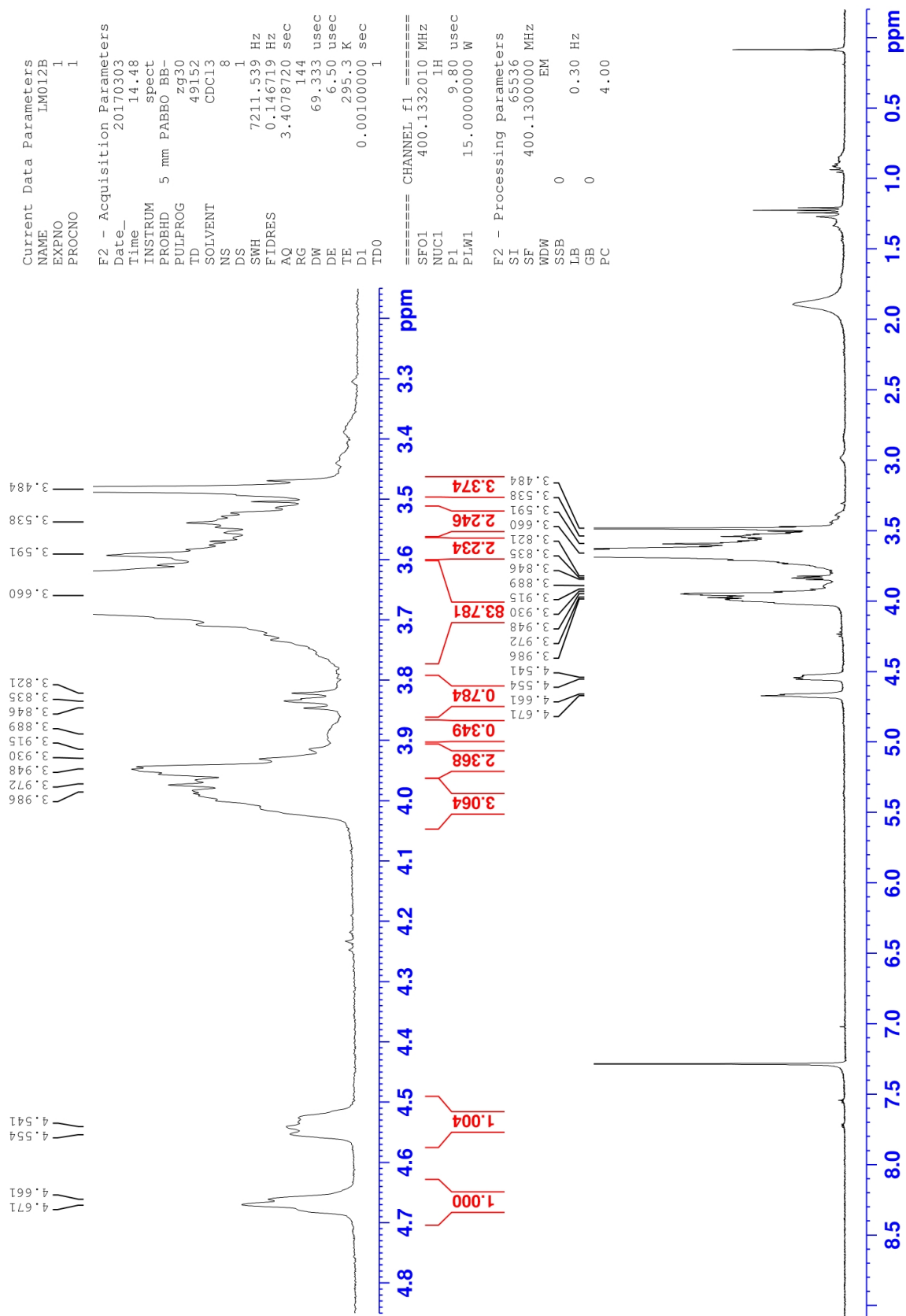
Spekter 1: Monomeeri **4** homopolümeer **20**, ^1H NMR spekter (tabel 2 sisend 1).



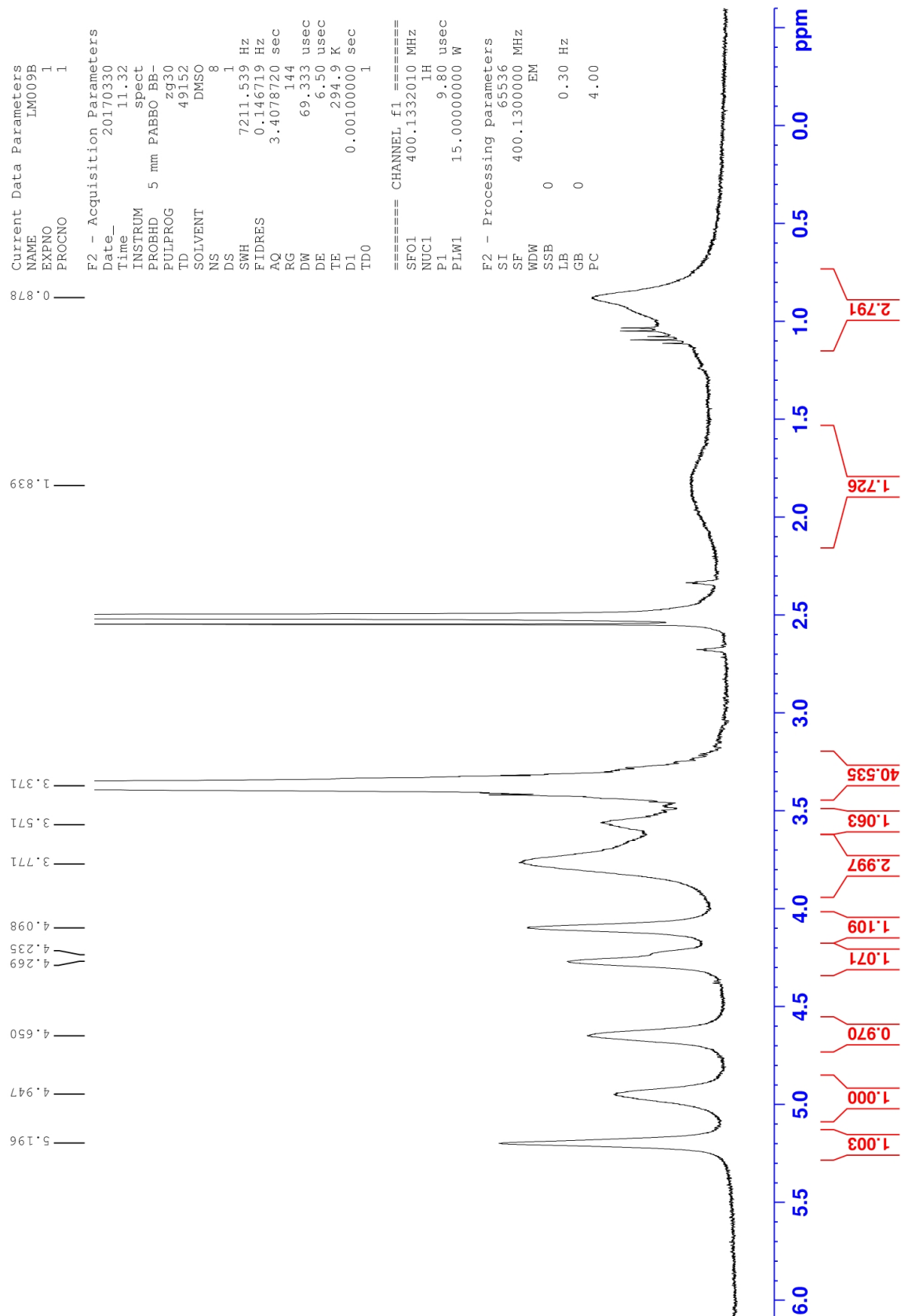
Spekter 2: Monomeeri **5** homopolümeer **21**, ^1H NMR spekter (tabel 2 sisend 6.b).



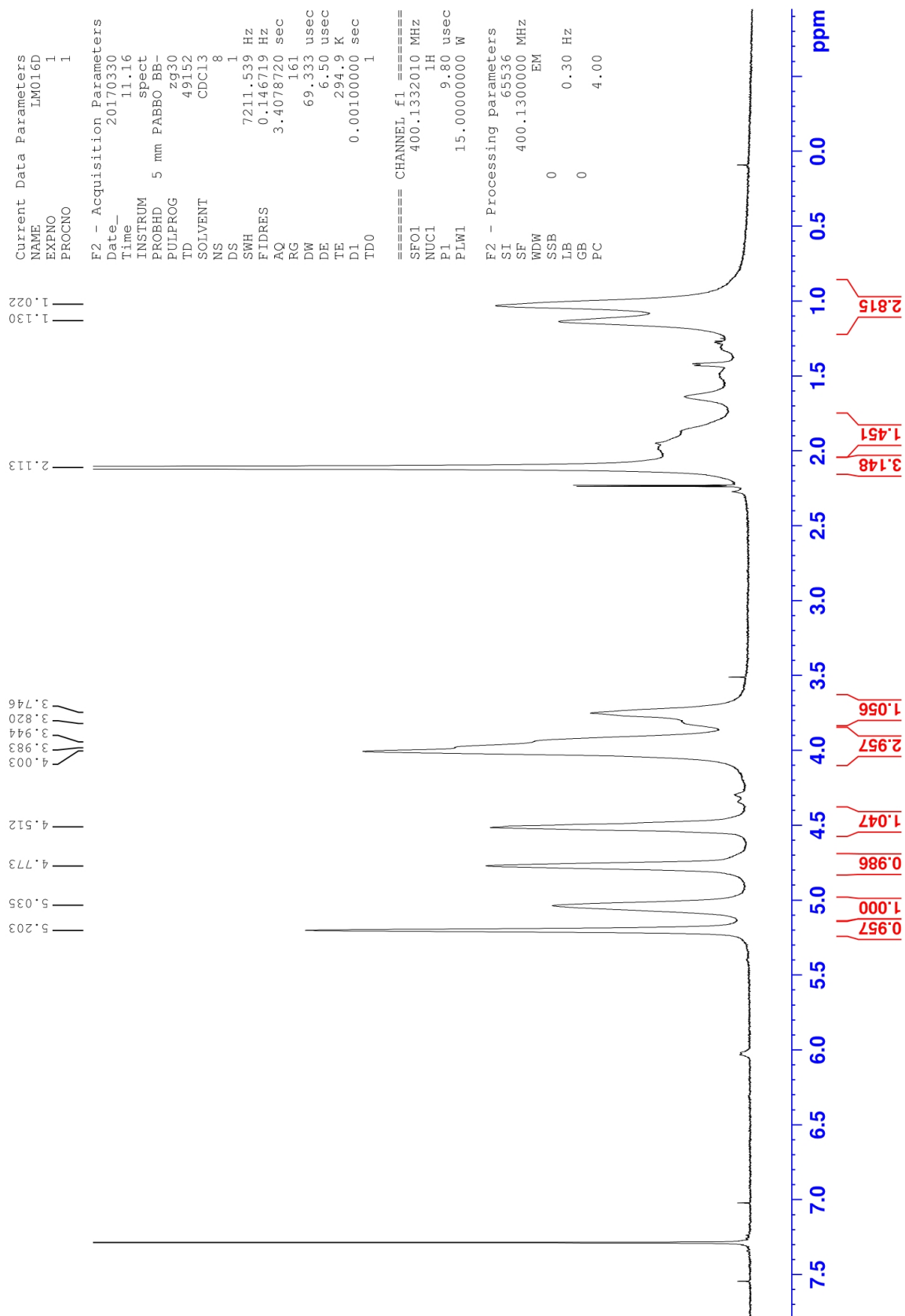
Spekter 3: Monomeeri **4** plokk-kopolümeer PEO₃₀₀₀-ga **22**, ¹H NMR spekter (tabel 3 sisend 2).



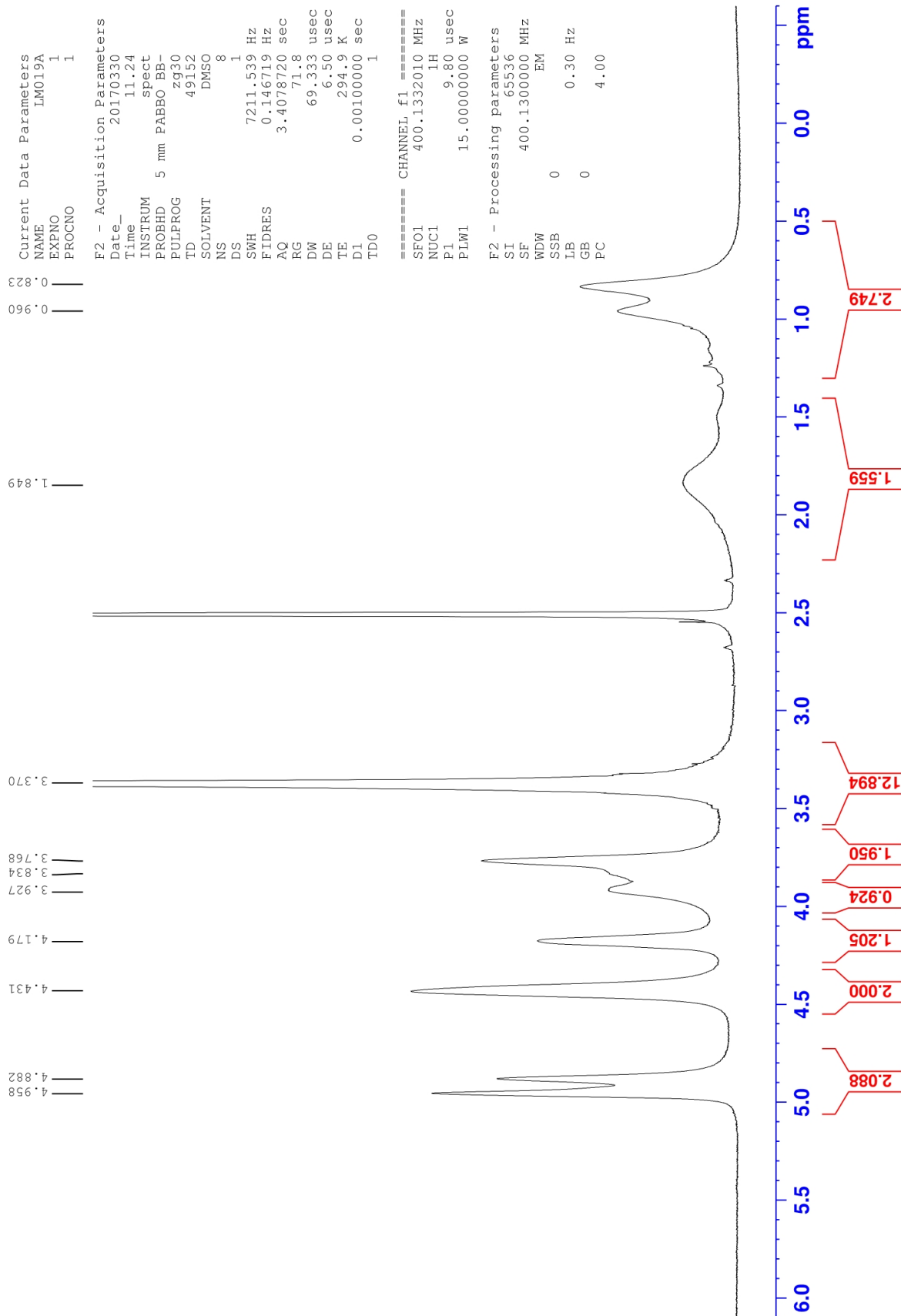
Spekter 4: Monomeeri **5** plokk-kopolümeer PEO₃₀₀₀-ga **23**, ¹H NMR spekter (tabel 3 sisend 4).



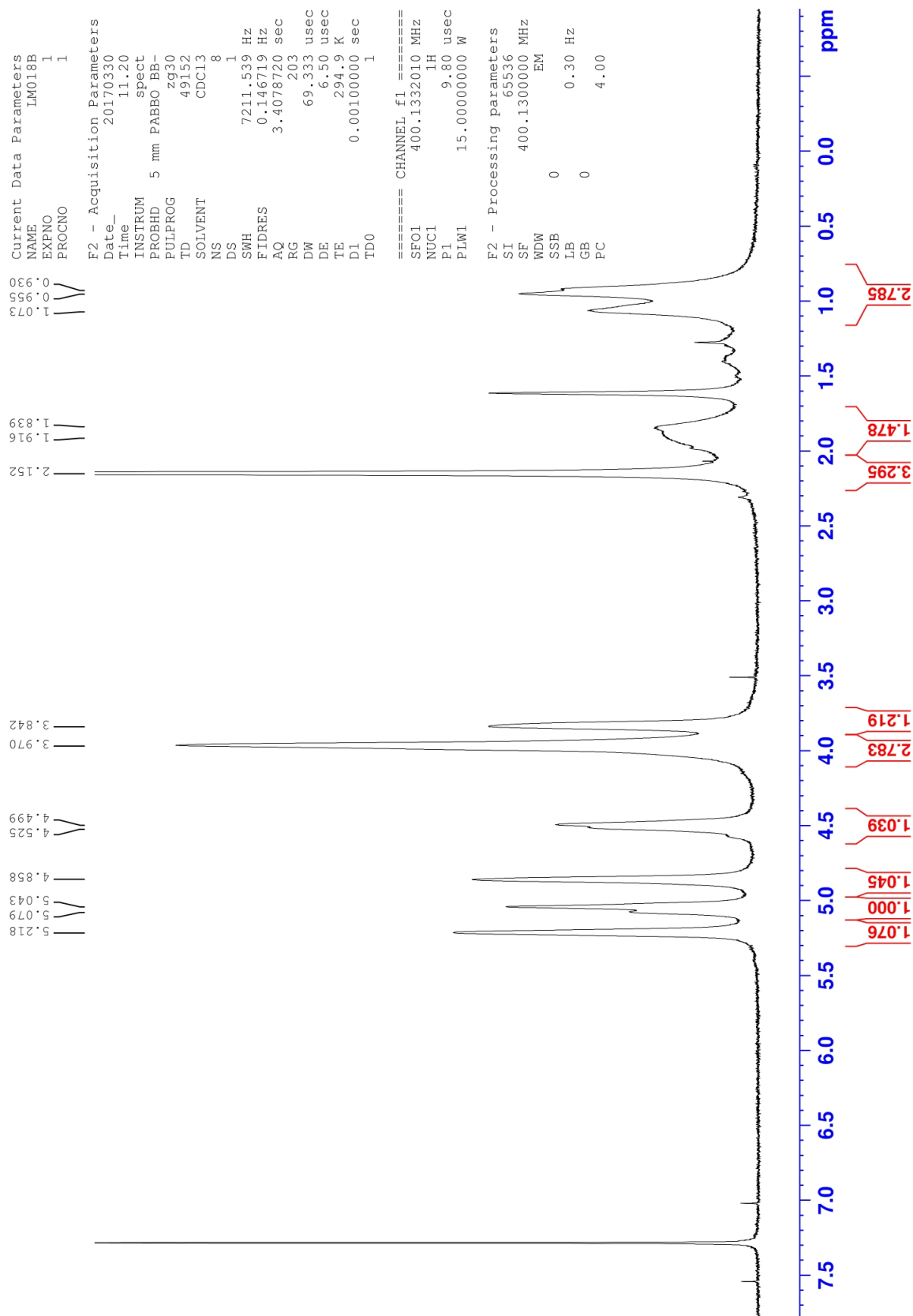
Spekter 5: Monomeeri **6** homopolümeer **24**, ^1H NMR spekter (tabel 4 sisend 2).



Spekter 6: Monomeeri **7** homopolümeer **25**, ^1H NMR spekter (tabel 4 sisend 3).

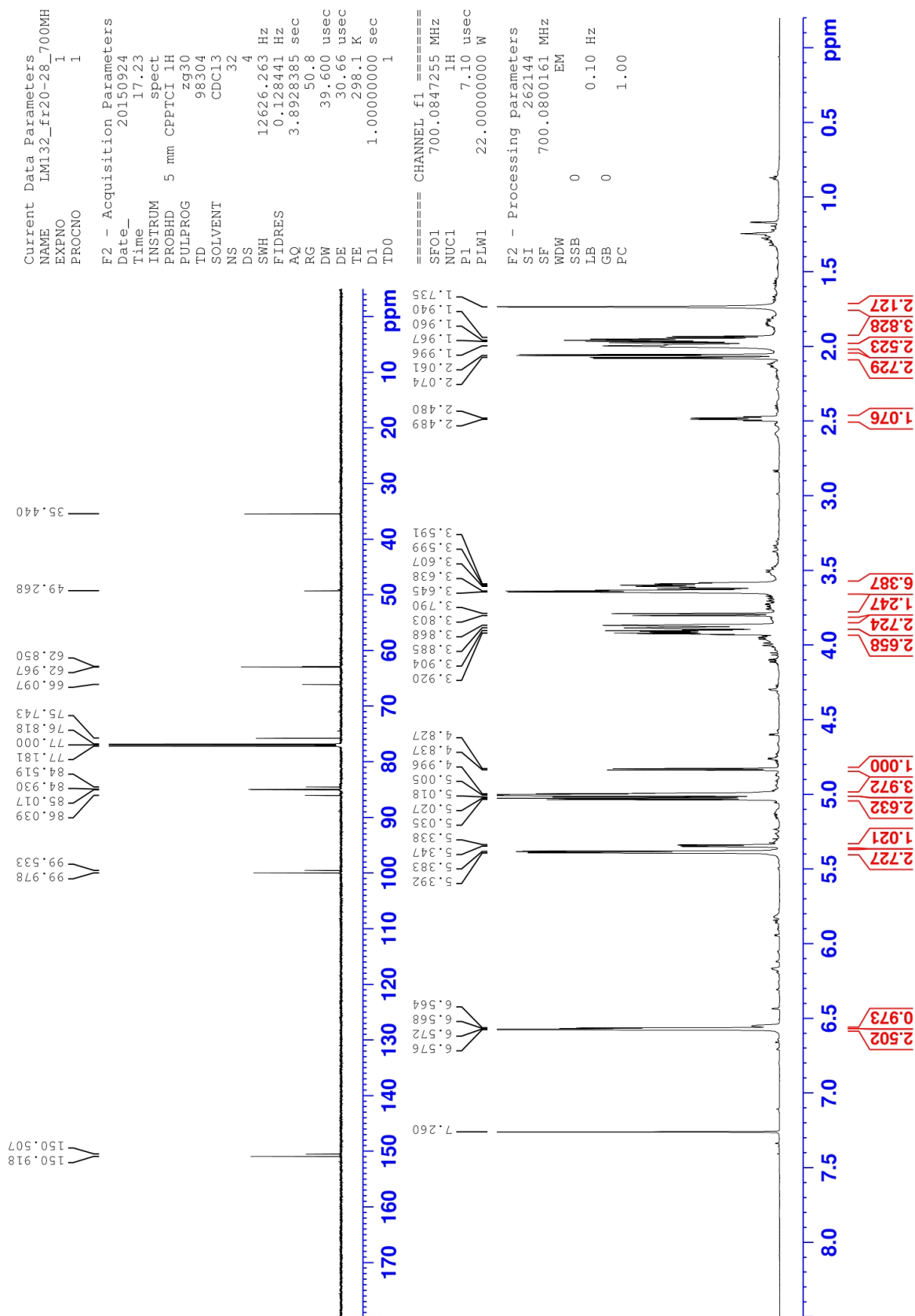


Spekter 7: Monomeeri **8** homopolümeer **26**, ^1H NMR spekter (tabel 4 sisend 4).

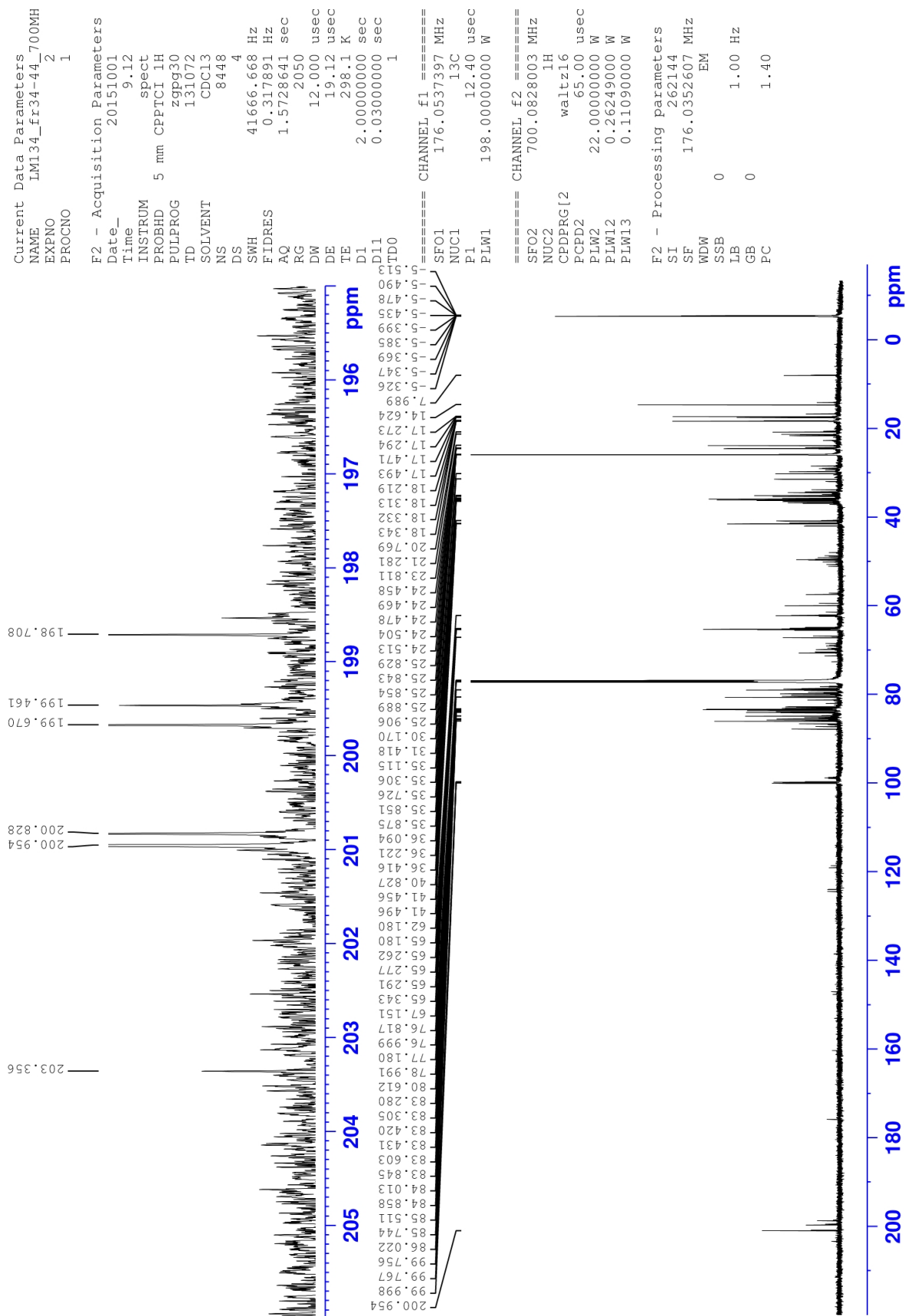


Spekter 8: Monomeeri **9** homopolümeer **27**, ^1H NMR spekter (tabel 4 sisend 5).

8.8. TOPELT-HÜDROFORMÜLEERIMISE VAHEPRODUKTIDE JA LÖPPALDEHÜÜDIDE NMR SPEKTRID



Spekter 9: Ühendi **31a/b** ^1H ja ^{13}C NMR spektrid.



Spekter 12: Aldehydide 33a-h ^{13}C NMR spekter.

8.9. KASUTATUD KEMIKAALIDE VALITUD FÜÜSIKALISED OMADUSED

Kõik kemikaalid osteti kaubanduslikest allikatest ja kasutati täiendava puhastamiseta juhul, kui reaktsiooneeskirjas pole märgitud teistmoodi.

Tabel 9: Uurimistöös kasutatud reagentide füüsilised omadused (andmed on võetud vastavate kemikaalide ohutuskaartidelt).

Reagent	molekulaarmass (g/mol)	st (°C)	kt (°C)	Tihedus (g/cm ³)	Puhtusaste	Firma
AIBN	164,21	102–104	–	1,11	98%	Acros Organics
Al ₂ O ₃ (aluseline)	101,96	2045	–	3,97	Grade I, 58 Å	Aldrich
Al ₂ O ₃ (1/4" rings)	101,96	2045	–	–	–	Alfa Aesar
CbzCl	170,59	–18	103	1,195	95%	Aldrich
CH ₂ Cl ₂	84,93	–97	39,8–40	1,325	99,5%	Lach-Ner
DMF	73,9	–61	153	0,944	≥99,8%	Sigma-Aldrich
DMSO	78,13	18,4	189	1,101	99,9+%	Alfa Aesar
CDCl ₃	120,39	–64	60,9	1,5	99,8%	Aldrich
CHCl ₃	119,38	–63	60,5–61,5	1,492	99,8%	VWR Chemicals
Et ₂ O	74,12	–115,99	34,6	0,71	AnalaR NORMAPUR®	VWR Chemicals
EtOAc	88,11	–83	76,5–77,5	0,902	99,7%	Lach-Ner
EtOH	46,07	–143,99	78,0–80,0	0,7974	99,7%	Solveco
formaliin (37% HCHO vesilahus)	30,03	–	100	1,09	–	Sigma-Aldrich
<i>i</i> -Bu ₃ Al (1,1 M lahustolueenis)	198,33	–	–	0,840	–	Acros Organics
imidasool	68,08	88–92	256	1,030	99%	Alfa Aesar
isomanniid	146,14	80–85	–	–	95%	Aldrich
isosorbiid	146,14	60–63	–	–	98%	Aldrich
LiBH ₄	21,78	275	–	0,666	≥90%	Aldrich
MeOH	32,04	–98	65	0,790	99,5%	Lach-Ner
MgSO ₄	120,37	–	–	–	≥99,5%	Sigma-Aldrich
NaBH ₄ (10–40 mesh)	37,83	~400	–	–	98%	Aldrich
NaCl	58,44	801	1 413	2,165	99,9%	Lach-Ner

Reagent	molekulaarmass (g/mol)	st (°C)	kt (°C)	Tihedus (g/cm ³)	Puhtusaste	Firma
Na ₂ CO ₃	105,99	851	1 600	2,532	≥98%	Fluka
NaH (60% lahus mineraalõlis)	24,00	~800	–	0,920	–	Aldrich
NOct ₄ Br	546,79	95–98	–	–	98%	Aldrich
PEO ₃₀₀₀	keskmine M _n = 3 000; tegelik M _n = 2 700...3 300	56–59	>200	–	–	Fluka
PEO ₆₀₀₀	keskmine M _n = 6 000; tegelik M _n = 5 700...7 000	55–60	–	–	–	Acros Organics
p.eeter	–	<–50	40–65	0,650	–	Lach-Ner
P(ODBP) ₃	646,92	181– 184	>400	1,021	98%	Aldrich
PPh ₃	262,3	79–81	377	–	≥95	Aldrich
2-propanool	60,10	–89,5	82	0,785	≥99,5%	Sigma- Aldrich
püridiin	79,10	–42	114– 116	0,983	≥99%	Fluka
RhCl ₃	209,26	–	–	–	98%	Aldrich
Rh(CO) ₂ acac	258,04	144– 147	–	–	99%	Alfa Aesar
(R,R)-Chiraphite	876,99	–	–	–	95%	abcr
(R,R)-Ph-BPE	506,60	143– 147	–	–	–	Aldrich
silikageel (0,040–0,063 mm)	60,08	–	–	–	–	Merck KGaA
SOCl ₂	118,97	–	–	1,64	≥99%	Fluka
(S,S)-Ph-BPE	506,6	143– 147	–	–	<i>kanata purity</i>	Aldrich
(S,S',R,R')- Tangphos	286,37	60–65	–	–	–	Aldrich
(S,S,S)-DiazaPhos- PPE	742,8	134– 159	–	–	–	Aldrich
sünteesgaas (CO/H ₂ , 1:1)	–	–	–	–	–	AGA
TBDMSCl	150,73	86–89	125	0,870	≥95,0%	Fluka
TBDPSCl	274,86	–	90	1,057	98%	Aldrich
<i>t</i> -BuOK	112,21	256– 258	–	–	≥98%	Aldrich
tetraetüül ortosilikaat	208,33	–82,49	168	0,933	98%	Aldrich
THF	72,11	–17	65-67	0,889	≥99,9%	Sigma- Aldrich
TMEDA	116,21	–55	120– 122	0,770	99%	Sigma- Aldrich
tolueen	92,14	–93	110– 111	0,865	≥99,7%	Sigma- Aldrich

9. TÄNUSÕNAD

Käesoleva töö autor avaldab siirast tänu oma juhendajatele, Lauri Varesele ja Patric Jannasch'le, kes aitasid kaasa magistritöö valmimisele ja jagasid väärt nõuandeid.

Autori tänu ka Tartu Ülikooli Tehnoloogiainstituudi orgaanilise keemia labori ja Lund'i Ülikooli polümeeride sünteesi uurimisgrupi kollektiividele igakülgse abi ja toetuse eest.

Samuti tänab autor teadur Ilme Liblikat, kes sünteesis isosorbiidi epoksüderivaadid ja BINAPHOS ligandid, ning Omar Parvet, kelle eestvedamisel valmistati isosorbiidi metakrülaatomomeerid.

Keerulisemate NMR spektrite mõõtmise ja interpreteerimise eest tänab autor Lauri Toomi ja Tõnis Pehki. Samuti tänuavaldus Merlin Saarmale ja Sergo Kasvandikule, kes teostasid vajalikud HRMS analüüsid. Siiras tänu Jaan Saamele, kes aitas kaaluda mõningaid reagentide kuivkapis.

Viimaks südamlük tänu oma perekonnale, kes on töö autorit kogu ülikoolis käidud aja igakülgsest toetanud.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, **Livia Matt**,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose
Isosorbiidi derivaatide polümeriseerimine,

mille juhendajad on **Lauri Vares ja Patric Jannasch**,

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **31.12.2018** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **22.05.2017**